

Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Título de Tesis

**Síntesis y uso de hidrotalcita Cu/Al
calcinada, como catalizador en la
preparación de Carbohidrato--Triazol (CT]**

Quien presenta

I.Q. Manuel Alejandro Cervantes Robles

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias

Director

DR. Guillermo Enrique Negrón Silva (UAM-A)

Febrero 2018

Índice

1.	Resumen.....	4
2.	Justificación.....	4
3.	Antecedentes.....	5
3.1	Estructura de las Hidrotalcitas.....	5
3.2	Triazoles.....	7
3.3	Carbohidratos.....	8
3.4	Química Click.....	11
3.5	Técnicas para la caracterización de materiales.....	12
3.6	Acero API 5L.....	15
3.7	Especificación API 5L.....	15
3.8	Corrosión.....	18
3.9	Técnicas de evaluación electroquímica para determinar velocidades de corrosión.....	20
a)	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	21
b)	Técnica de extrapolación de Tafel.....	24
c)	Resistencia a la Polarización.....	26
d)	Densidad de Corriente.....	28
3.10	Inhibidores de la corrosión.....	29
3.11	Carbohidratos inhibidores de la corrosión.....	31
4.	Desarrollo Experimental.....	32
4.1	Desarrollo Experimental Hidrotalcita Calcinada Cu/Al.....	32
4.2	Desarrollo Experimental de carbohidratos.....	33
4.3	Desarrollo Experimental de Evaluación Electroquímica.....	42
5.	Resultados y Caracterización de Materiales.....	43
5.1	Evaluación Electroquímica de los derivados de carbohidratos en el acero API 5L X70 en condiciones ácidas.....	43
5.2	Microscopia Electrónica de Barrido.....	48
	Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflexión total atenuada (ATR).....	50
5.4	Caracterización de carbohidratos.....	51
6.	Conclusiones.....	69
7.	Anexo.....	70
7.1	Antecedentes.....	70

7.1.1	Reacciones de acoplamiento C-C.	70
7.1.4	Reacción Sonogashira.....	72
7.1.5	Reacción Suzuki.	72
7.2	Estancia de Investigación en la Universidad de Leeds.	72
7.2.1	Objetivo.	72
7.2.2	Resultados.	72
7.2.3	Conclusiones.....	75
8.	Bibliografía.	76

1. Resumen.

Los sólidos tipo óxido mixto Cu/Al son eficientes catalizadores reutilizables, en la síntesis de compuestos tipo carbohidrato-triazol [CT], a través de reacciones "Click" multicomponentes de un compuestos carbohidrato mono y dipropargilado con azida de sodio y cloruro de bencilo.

Se utilizó como producto de partida a la α -D-glucopiranososa, para formar una serie de carbohidratos, que fueron evaluados como inhibidores de la corrosión ácida de acero API 5L X70 (acero empleado en la industria petroquímica) usando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

2. Justificación.

La corrosión de acero es un fenómeno muy importante estudiado desde el punto de vista teórico y aplicativo, especialmente en medio ácido ya que está entre los materiales tradicionalmente empleados en tuberías para la industria química y en la industria petrolera en particular.

Para la extracción, producción y transporte del crudo y del gas natural se encuentran los aceros micro aleados del tipo API5L-X52 y API5L-X60, entre otros. Este tipo de aleaciones son materiales que están sometidos a condiciones extremas de corrientes de procesos tales como en la refinación y extracción de hidrocarburos donde se llevan a cabo procesos tales como inyección a alta temperatura, exposición a condiciones ambientales como procesales como son mezclas de aceites crudos y/o gases, agua salada (salmuera), ácidos inorgánicos (como el clorhídrico) y orgánicos, entre otras sustancias que ejercen una acción corrosiva conjunta. Así mismo, las temperaturas de transporte y proceso son relativamente elevadas (de 50°C a 60°C), lo que agrava el fenómeno de corrosión. Todo esto resulta en problemas de degradación del material en tiempos de servicio bastante cortos, ocasionando pérdidas económicas importantes.

Los extractos de plantas se consideran una fuente increíblemente rica de inhibidor de corrosión ambientalmente aceptable. Muchos productos naturales se han usado previamente como inhibidores de corrosión para diferentes metales en diversos ambientes

También se ha reconocido a los carbohidratos como fuente de compuestos naturales que generalmente se denominan compuestos "verdes", algunos con una estructura molecular bastante compleja y que tienen una variedad de propiedades físicas, químicas y biológicas. Varios de estos compuestos gozan de uso en aplicaciones tradicionales, como los productos farmacéuticos y biocombustibles [1].

Además, ha habido una tendencia creciente en el uso de productos naturales y medicinales usadas como inhibidores de la corrosión ya que son ambientalmente seguras, fácilmente disponibles y fuente renovable de una amplia gama de productos químicos.

Debido a que es biodegradable, ecológico, de bajo costo y de fácil disponibilidad. De aquí la importancia de la aplicación de inhibidores de corrosión orgánicos del tipo carbohidrato y carbohidrato-triazol los cuales aportan ahorros importantes a la industria y por ser compuestos naturales hacen una gran contribución a la química verde ya que son fácilmente degradables y sin impacto reperkusivo sobre el medio donde se aplican [2].

3. Antecedentes.

3.1 Estructura de las Hidrotalcitas.

Las hidrotalcitas son materiales de fórmula $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2 (An^-)_{n/x}] \cdot m H_2O$, son arcillas aniónicas de origen natural (hidrotalcitas) o sintético (Hidróxidos dobles laminares, LDHs), que poseen estructura laminar semejante al hidróxido de magnesio (brucita), en la cual el catión Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilos y cada OH coordinado a tres Mg^{+2} , figura 1 (izquierda), estos octaedros comparten sus vértices formando láminas bidimensionales que se mantienen unidas por puente de hidrógeno. En la figura 1 (derecha) se muestran dos láminas contiguas de brucita cuyo espesor corresponde a la distancia basal de 0.48 nm [3].

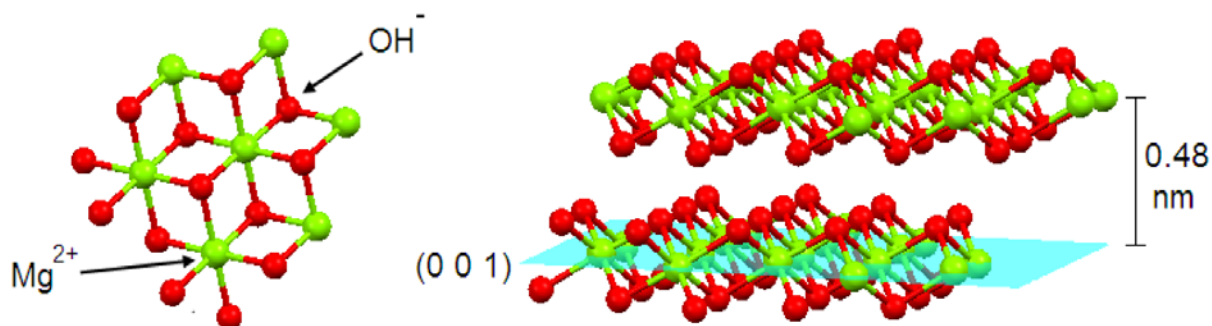


Figura 1. Estructura de la brucita.

Las hidrotalcitas, figura 2, pertenecen al grupo de materiales denominados hidróxidos dobles laminares (LDHs), del inglés *layered double hydroxides*, utilizado para designar los hidróxidos sintéticos con al menos dos tipos de cationes metálicos en las láminas principales y que en el espacio inter laminar contienen aniones. Estructuralmente los LDH son resultado de la sustitución parcial de los cationes Mg^{2+} de la brucita, por otros trivalentes, lo que

genera un exceso de carga positiva que se compensa por la incorporación de aniones y agua en el espacio interlaminar.

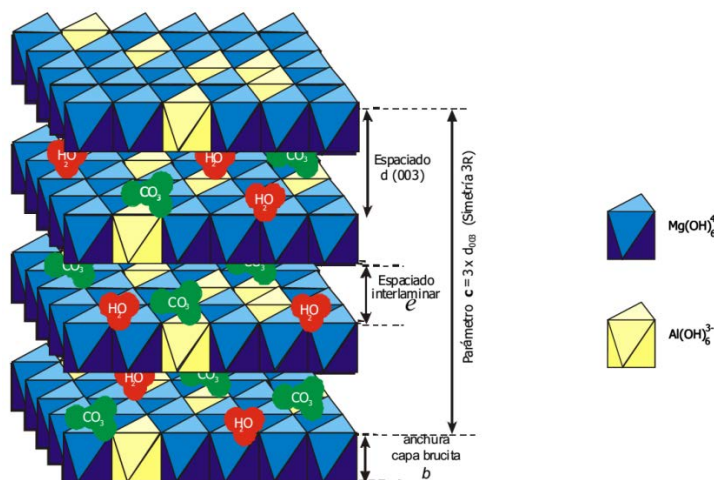


Figura 2. Estructura de una hidrotalcita Mg/Al.

Estos sólidos presentan efecto memoria, [4] ya que cuando se calcan se desestructuran formando óxidos mixtos, los que al ser tratados posteriormente con agua en fase líquida o gas recuperan su estructura original, figura 3. Esta propiedad de las hidrotalcitas permite modular sus propiedades básicas, ya que las hidrotalcitas secas tal cual exhiben propiedades básicas tipo Bronsted, mientras que en las calcinadas predominan las propiedades básicas tipo Lewis y en las reconstruidas sitios básicos tipo Bronsted solo que, a diferencia de la primera, los sitios básicos tipo Bronsted son más fuertes que los existentes en las originales. Si la reconstrucción se realiza en presencia de aniones diferentes a los originales, permite llevar a cabo procesos de intercalación es decir que se puede tener más de un tipo de anión en la hidrotalcita intercalada. Las hidrotalcitas pueden ser usadas como catalizadores en sus formas secas, calcinadas, rehidratadas e intercaladas.



Figura 3. Efecto memoria de la hidrotalcita Mg/Al.

Desde hace algún tiempo hemos venido trabajando en la síntesis y evaluación catalítica de diferentes hidrotalcitas en reacciones de transformación y síntesis orgánica: Síntesis de

azidohidrinas [5], reacciones de macrolactonización [6], síntesis de sanzalvamida [7], amidas [8] y mercaptobenzomidazol [9] y recientemente en reacciones de cicloadición [10].

3.2 Triazoles.

Los triazoles son compuestos químicos isoméricos con la fórmula molecular $C_2H_3N_3$, con anillos de 5 miembros constituidos por 2 átomos de carbono y tres átomos de nitrógeno, figura 4.

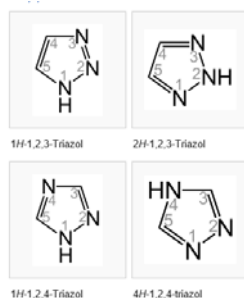


Figura 4. Estructura de triazoles.

Los triazoles y sus derivados son de gran importancia en la química médica y son unidades estructurales de numerosos compuestos heterocíclicos con diferentes actividades biológicas, tales como antimicóticos, antifúngicos, anticancerígenos y antivirales, etc. Desde el punto de vista industrial son importantes, ya que forman parte de compuestos, que actúan como inhibidores de la corrosión, figura 5.

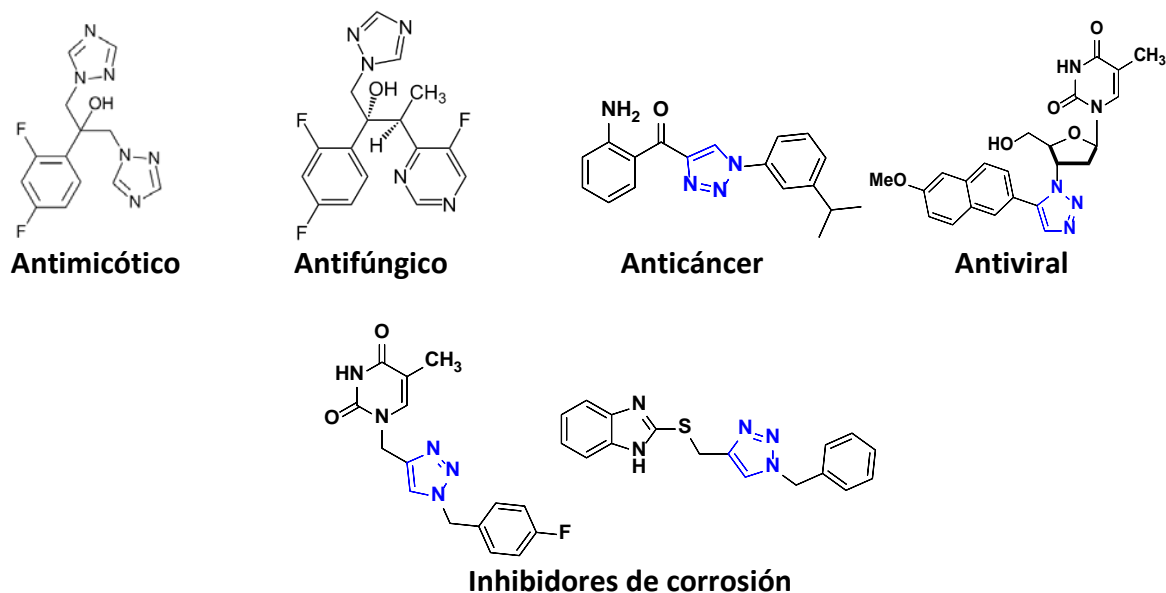


Figura 5. Triazoles con actividad biológica e inhibidores de corrosión.

3.3 Carbohidratos.

Los carbohidratos son productos orgánicos compuestos por carbono hidrogeno y oxígeno, son los compuestos más abundantes en el mundo biológico, que representa más del 50% del peso seco de la biomasa de la Tierra. Componentes importantes de todos los organismos vivos y tienen una variedad de funciones diferentes, algunos son componentes estructurales importantes de las células; otros actúan como sitios de reconocimiento en las superficies celulares, otros sirven como una fuente principal de energía metabólica [11] .

Por ejemplo, las hojas, frutas, semillas, tallos y raíces de las plantas contienen carbohidratos que las plantas usan para sus propias necesidades metabólicas y que luego sirven a las necesidades metabólicas de los animales que comen las plantas. Los primeros químicos señalaron que los carbohidratos tienen fórmulas moleculares que los hacen parecer hidratos de carbono, de ahí el nombre. Estudios estructurales posteriores revelaron que estos compuestos no eran hidratos porque no contenían moléculas de agua, pero el término "carbohidrato" persiste [12].



Figura 6. Variedad de carbohidratos.

El carbohidrato más abundante en la naturaleza es la D-glucosa (figura 7). Las células vivas oxidan la D-glucosa en el primero de una serie de procesos que les proporcionan energía. Cuando los animales tienen más D-glucosa de la que necesitan para obtener energía, convierten el exceso de D-glucosa en un polímero llamado glucógeno. Cuando un animal necesita energía, el glucógeno se descompone en moléculas individuales de D-glucosa. Las plantas convierten el exceso de D-glucosa en un polímero conocido como almidón. La celulosa, el principal componente estructural de las plantas, es otro polímero de D-glucosa.

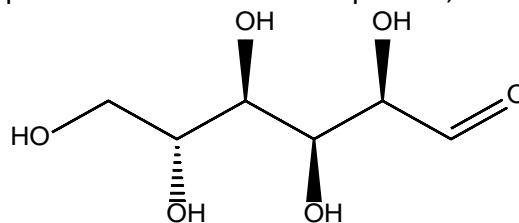


Figura 7. D-glucosa.

Los animales obtienen glucosa de los alimentos, como las plantas, que contienen glucosa. Las plantas producen glucosa por fotosíntesis. Durante la fotosíntesis las plantas toman agua a través de sus raíces y usan dióxido de carbono del aire para sintetizar glucosa y oxígeno [13].

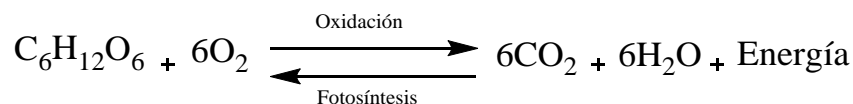


Figura 8. Transformación de la glucosa.

El dibujo de la glucosa en la conformación de su silla muestra porqué es la aldohexosa más común en la naturaleza. Para convertir una proyección de Haworth en una conformación de silla, se dibuja la silla de manera que la parte posterior quede a la izquierda y el reposapiés a la derecha. Posteriormente se coloca el anillo de oxígeno en la esquina posterior derecha y el grupo primario de alcohol en la posición ecuatorial. El grupo de alcohol primario es el más grande de todos los sustituyentes, y los sustituyentes grandes son más estables en la posición ecuatorial porque hay menos tensión estérica en esa posición. Debido a que el grupo OH unido a C-4 es trans al grupo de alcohol primario (esto se ve fácilmente en la proyección Haworth), el grupo C-4 OH también está en la posición ecuatorial. (los sustituyentes 1,2-diequatorial son trans entre sí.) El grupo C-3 OH es trans para el grupo C-4 OH, por lo que el grupo C-3 OH también está en la posición ecuatorial.

A medida que se mueve alrededor del anillo, encontrará que todos los sustituyentes OH en β -D-glucosa están en posiciones ecuatoriales. Las posiciones axiales están todas ocupadas por hidrógenos, que requieren poco espacio y, por lo tanto, experimentan poca tensión estérica. No existe otra aldohexosa en una conformación sin deformación. Esto significa que β -D-glucosa es la más estable de todas las aldohexosas, por lo que no es sorprendente que sea la aldohexosa más prevalente en la naturaleza.

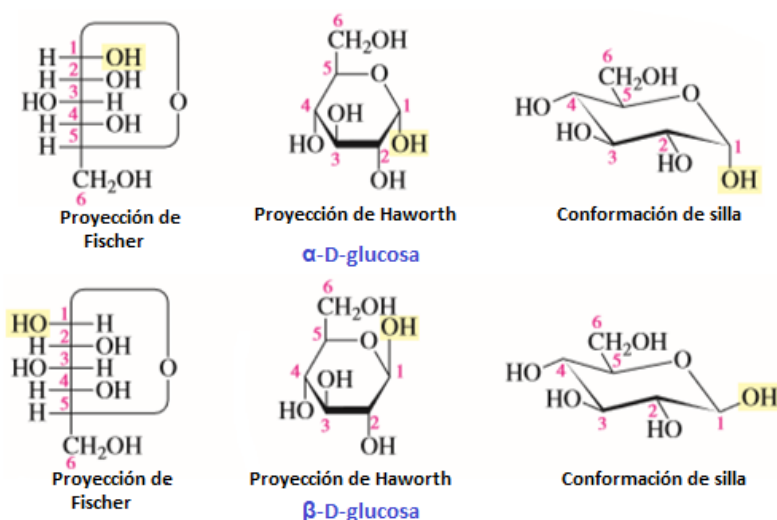


Figura 9. Proyecciones de $\alpha\beta$ -D-glucosa

la β -D-glucosa es más abundante que la α -D-glucosa en una disolución acuosa en equilibrio ya que el grupo OH unido al carbono anomérico está en la posición ecuatorial en β -D-glucosa mientras que en la α -D-glucosa está en la posición axial. Por lo tanto, β -D-glucosa es más estable en equilibrio en una solución acuosa [14].

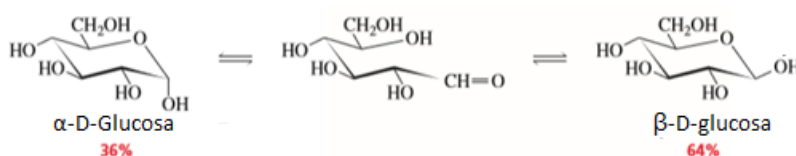


Figura 10. α y β -D-glucosa en equilibrio.

Los triazoles derivados de carbohidratos son interesantes desde el punto de vista biológico, tal como el inhibidor de manosa transferasa **1**, antígenos potentes de un receptor de células asesinas naturales **2**, actividad tripanocida contra formas tripomastigotes (desparasitante) **3**, figura 11 [15]

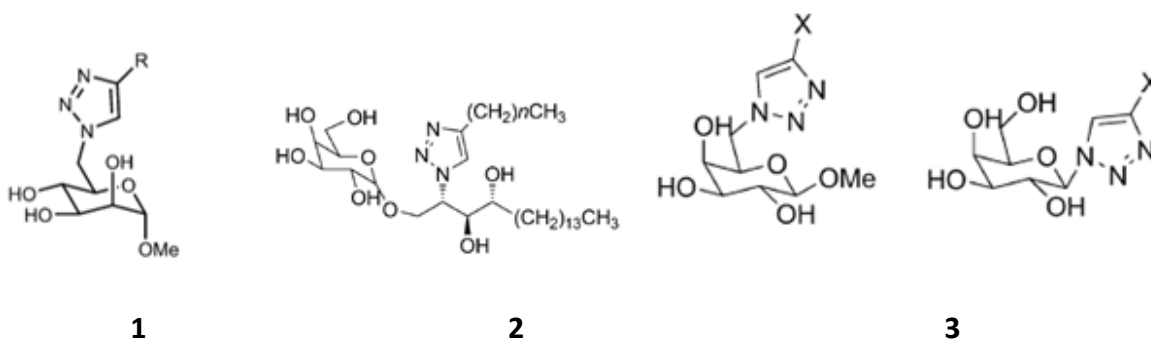


Figura 11. Triazoles-carbohidratos.

3.4 Química Click.

Química “Click” [16] concepto que define a un grupo de reacciones (formación de enlaces carbono-heteroátomo) útiles para la generación rápida de compuestos con una estructura deseada, que se caracteriza por condiciones simples de reacción, elevados rendimientos, alta selectividad, economía atómica y procesos de aislamiento y purificación simples.

Dentro de los ejemplos podemos citar cicloadiciones de compuestos insaturados (alquenos y alquinos), sustitución nucleofílica (apertura de anillos heterocíclicos), química del grupo carbonilo del tipo no aldólica (formación de ureas, heterociclos aromáticos, hidrazonas y amidas), adiciones a enlaces múltiples C-C (epoxidación y reacción de Michael).

Las reacciones multicomponentes (MCR) han atraído considerablemente la atención en los últimos años, ya que son convergentes, son económicas y muestran economía de atómica, los reactivos forman parte del producto final en una sola etapa, figura 12. En ese sentido las MCR se han convertido en herramientas poderosas en la química orgánica sintética moderna, así como en el campo del descubrimiento de fármacos.

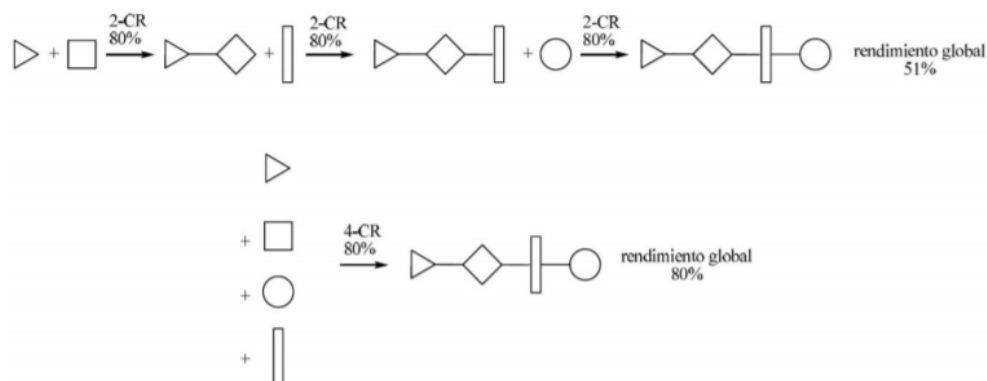
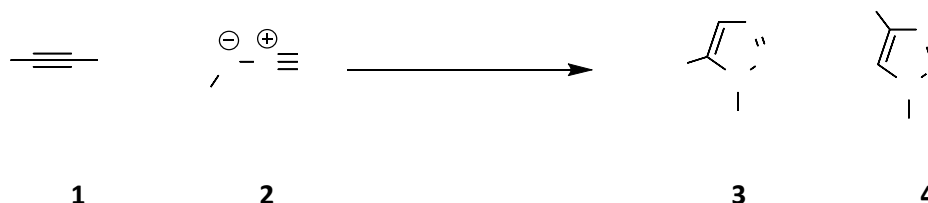


Figura 12. Esquema de una reacción lineal y una MCR.

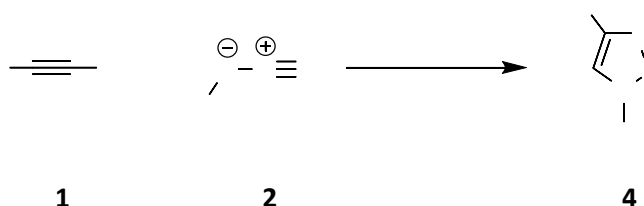
Debido a la creciente preocupación por el medio ambiente, ha habido un gran interés en el desarrollo de nuevos procesos químicos que utilicen catalizadores heterogéneos reutilizables y amigables con el medio ambiente en reacciones de multicomponentes.

La reacción de cicloadición térmica [3+2] entre un alquino terminal **1** y una azida orgánica **2** de Husigen, [17] permite la obtención en un solo paso de una mezcla regioisomérica de 1,4 y 1,5 triazoles **3** y **4**, esquema 1.



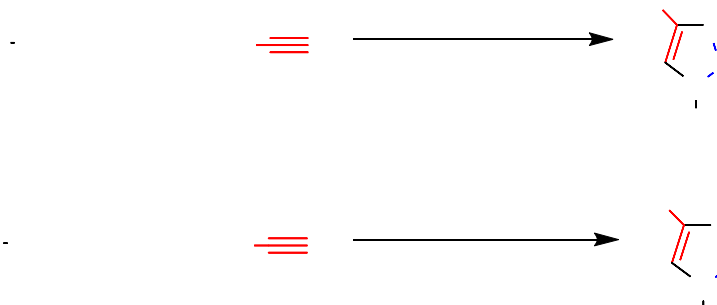
Esquema 1. Mezcla regioisomérica de 1,4 y 1,5 triazol.

Muchos años después se logró que la reacción de Huisgen fuera regioselectiva obteniéndose solamente el isómero 4 [18] usando sales de cobre como catalizador homogéneo, esquema 2.



Esquema 2. Reacción regioselectiva 1,5 triazol.

Posteriormente se demostró que era posible generar en el seno de la reacción la azida orgánica, mediante una reacción de tres componentes de manera simple, rápida y eficiente, características propias de una reacción “Click” (CAACu), [19] en condiciones térmicas clásicas y asistida por microondas, esquema 3.



Esquema 3. Cuadro comparativo respecto a condiciones clásicas y por microondas.

3.5 Técnicas para la caracterización de materiales.

De las múltiples técnicas que existen para la caracterización de materiales inorgánicos, la técnica de difracción de rayos X de polvos permite identificar de forma rápida y eficiente el tipo de red cristalina (parámetros de celda) de la Hidrotalcita. Tal información ayuda a

comprender las propiedades físicas del material mediante la determinación del ordenamiento y el espaciado de los átomos [20].

La técnica de absorción física (fisisorción) ayuda a determinar las áreas específicas y distribución del tamaño de los poros de la Hidrotalcita. El principio de esta técnica consiste en realizar una absorción física no específica de nitrógeno sobre la muestra. Las mediciones de la superficie específica se realizan por medio de un procedimiento volumétrico estático, la temperatura y presión de operación deben de ser bajas para que las moléculas de nitrógeno tengan poca movilidad y se absorban en una cantidad apreciable [21].

Por otro lado, la microscopía electrónica de barrido aplicada a la Hidrotalcita permite visualizar las características microestructurales del material. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que se captan con detectores adecuados, proporcionando información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de los electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de los electrones retrodispersos muestra una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico y el microanálisis de rayos X por dispersión de energías acerca de la composición de elementos químicos de la muestra [21].

3.6 Efecto de las microondas en las reacciones químicas.

De manera general se ha observado, que las microondas provocan una aceleración en las reacciones químicas, teniendo como consecuencia la disminución de los tiempos requeridos para el desarrollo de las mismas. A diferencia del método de calentamiento por conducción-convección (convencional), el calentamiento por microondas no depende de la conductividad térmica del recipiente que contiene el material a calentar, esta irradiación interactúa directamente con las moléculas presentes en la mezcla de reacción y como consecuencia se conduce un super calentamiento localizado.

Otra diferencia importante respecto al calentamiento convencional, es que el gradiente térmico durante el calentamiento por microondas es en sentido opuesto al provocado por la conducción-convección, detectándose la mayor temperatura en el interior de la muestra [22].

El calentamiento dieléctrico de las sustancias se produce principalmente a través de los siguientes mecanismos:

I. Mecanismo de polarización dipolar: Para que una sustancia genere calor cuando es irradiada con microondas, debe poseer un momento dipolo. Un dipolo es sensible a un campo magnético externo y tenderá a alinearse con el campo (Figura 13).

Polarización Dipolar

Interacción del Campo Eléctrico de las Microondas con una Molécula de Agua.

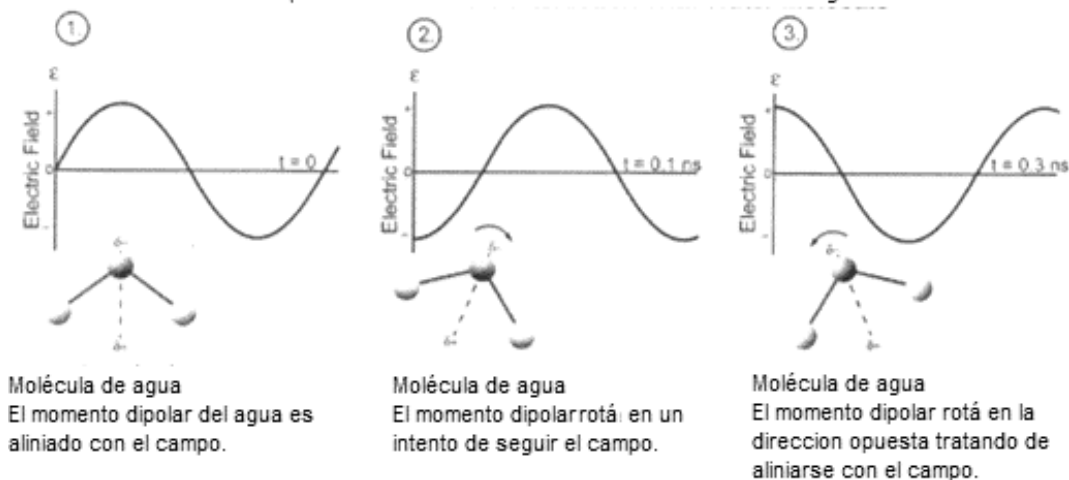


Figura 13. Molécula de agua intentando alinearse con las oscilaciones de la microonda.

Mecanismo de conducción iónica: Si una molécula está cargada, entonces el componente de campo eléctrico de las microondas interactúa generando movimiento en los iones a través de la muestra y este movimiento genera calor (Figura 14) [22].

Conducción Iónica

Interacción del Campo Eléctrico con un Ion de Cloro.

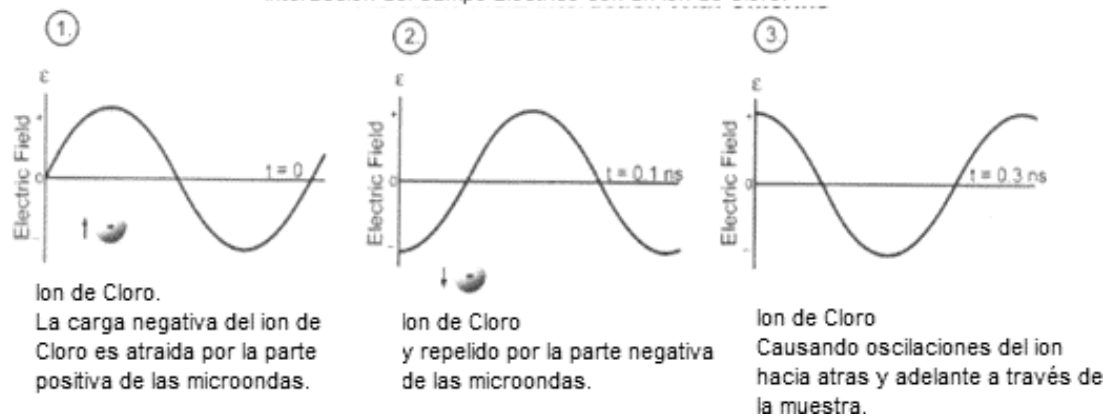


Figura 14. El movimiento molecular se ve afectado por la carga de la molécula.

3.6 Acero API 5L.

El uso de este tipo de aceros se aplica para tuberías submarinas, tuberías de alta presión y ductos de alta resistencia. El acero de importancia en esta investigación es el API 5L X70. De modo general los aceros para tubos podemos dividirlos en cuatro grupos como se puede observar en la tabla 1 [23].

Tabla 1. Clase, grado y uso de tubos.

Clase (LE)	Grado Típico	Uso
Min 217 Mpa.	API 5L A/B/X42/X46/X52/X52	Productos no sometidos a la presión.
Min 453 Mpa.	API 5L X60/X65	Tuberías sometidas a presión media y alta.
Min 522 Mpa.	API 5L X70	Tuberías a alta presión.
Min 551 Mpa.	API 5L X80	Tuberías a alta presión.

El coeficiente de dilatación lineal de aceros al carbón es de 0.000012 (1/°C).

LE: Límite Elástico.

3.7 Especificación API 5L.

Por sus siglas en inglés API se refiere a American Petroleum Institute (Instituto Americano del Petróleo). Los tubos que se utilizan en la industria petrolera son clasificados de acuerdo a la norma API, la cual se basa en aplicación y resistencia mecánica.

La especificación para tubería es API 5L, la cual está especificada para los tubos de acero y se refiere a tubos con y sin costura que estén soldados. Esta especificación API 5L se adapta para tubos de acero X70 y se usa para transportar hidrocarburos no amargos, para este servicio se adaptan los requisitos establecidos en ISO 3183-2 para grados L 290 hasta L485 (X42 hasta X70. Esta especificación establece normas para la transportación apropiada, para la fabricación de tubería usada para el transporte de agua, gas y petróleo.

El acero API 5L X70 presenta buenas propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción, a la fluencia y menor temperatura de transición, este comportamiento se puede atribuir al tipo de procesamiento de este acero, obtenido por laminación controlada y consecuentemente la reducción del tamaño de grano. También presenta propiedades de resistencia al gas amargo, el cual es gas natural u otro gas que contenga cantidades significativas de sulfuro de hidrógeno [24].

El gas natural generalmente se considera amargo y tiene un contenido de 5.7 mg de H₂S/m³ de gas natural, que equivale a aproximadamente 4 ppm por volumen.

Los tubos deben de cumplir con los requisitos de propiedades mecánicas, composición química, dimensiones y peso, además de otros. Existen algunos defectos que se presentan en los tubos, los principales son: defectos propios de la placa, defectos de la soldadura y defectos de fabricación, éstos deben ser revisados cuidadosamente [25].

Los grados X cubiertos por la norma API 5L son X42, X46, X52, X52, X56, X60, X65, X70 y X80, y algunos grados intermedios. Los tubos utilizados en líneas de producción se fabrican de acuerdo a la norma API.

El proceso de fabricación inicial se llama UOE, se nombra así por los pasos en que consiste la elaboración de los tubos.

La figura **15**, muestra un esquema del proceso para la fabricación de tubos; primero está la inspección de la materia prima cuando se recibe la lámina, se revisa que no tenga defectos como ralladuras o relieves, enseguida se procede a los cortes de la lámina y predobleces para iniciar con la preforma del tubo, después se hace una forma en U a la lámina y se cierra formando una O, hecha esta forma, se inspecciona visualmente para comprobar que la forma en O esté completamente redondeada, se hace inspección visual en los bordes del tubo y se cortan los filos.

Después se aplica la soldadura por puntos longitudinalmente a lo largo de la placa y finalmente se realiza el proceso de soldadura por arco sumergido, realizando un pase interno y uno externo a lo largo del tubo, para garantizar ausencia de defectos en la soldadura, se realizan pruebas de ensayos no destructivos y se hace una limpieza del flux (desoxidantes), esto es para reducir los óxidos presentes en todas las superficies involucradas en la unión de la soldadura y reducir las tensiones superficiales de la soldadura fundida, así como la prevención de la reoxidación de la superficie durante la soldadura y ayuda a la transferencia de calor entre las superficies a soldar. La inspección final general se realiza con ultrasonido que es una prueba no destructiva, es decir, no daña ni altera el material final, de manera que se puede observar el tubo en aquellas partes donde no se alcance a inspeccionar.

A continuación, el tubo se somete a una expansión en frío del tubo, por presión hidrostática interna en dados cerrados o por medios de expansión mecánicos, La prueba hidrostática, consiste en sumergir el tubo en un recipiente que contiene un fluido y se colocan elastómeros en ambos extremos del tubo, donde se aplica una presión interna de un 80% de su capacidad, esto se hace con un tiempo de cinco segundos, con la finalidad de ajustar el tubo a las normas de diámetro API 5L CT [26].

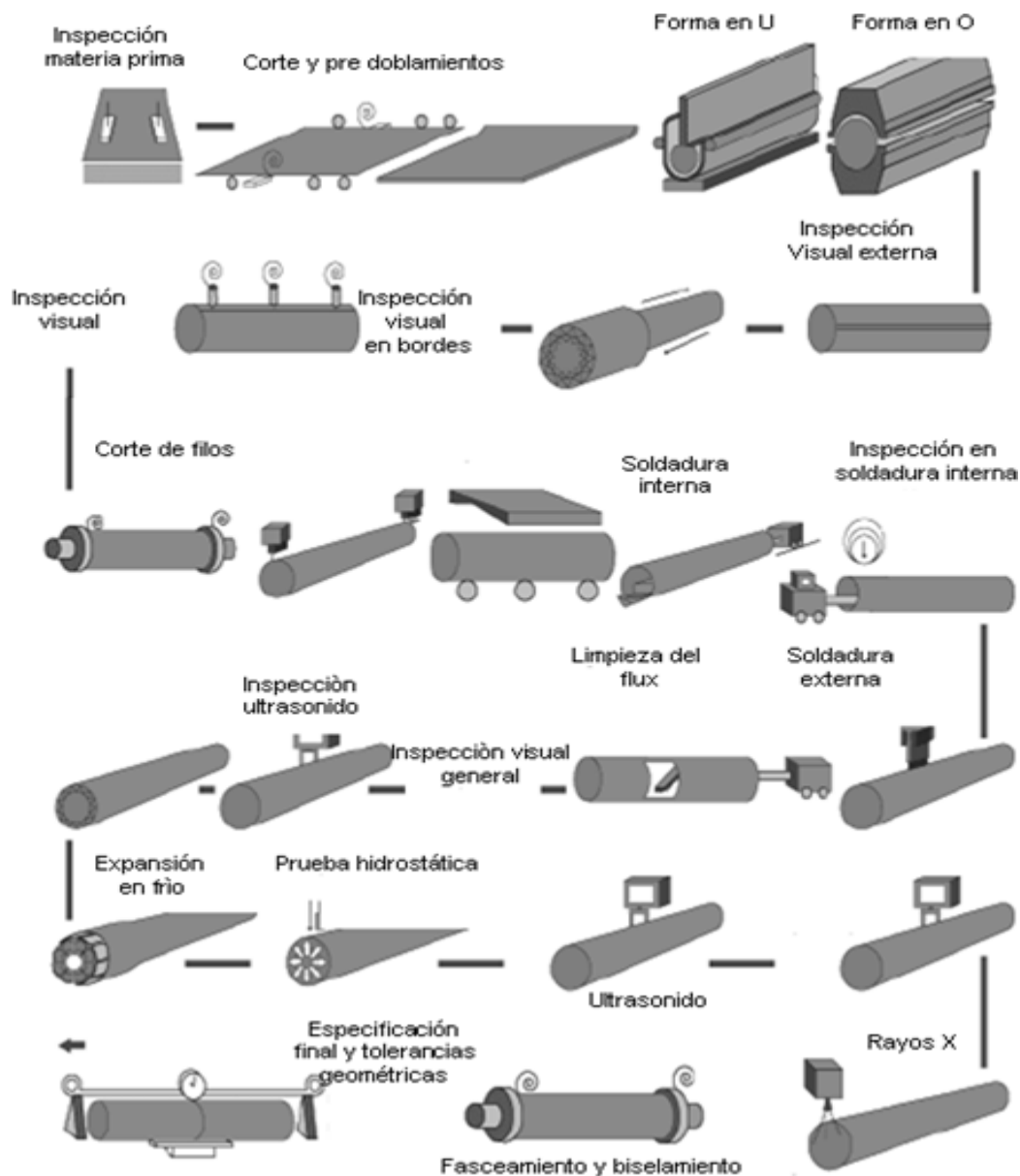


Figura 15. Proceso de fabricación de tubería para la industria petrolera por procesos de soldadura SAW y ERW. [27].

Los materiales de fabricación de las estructuras en ambientes marinos son los aceros API 5L. Estos aceros son microaleados resistentes a la corrosión, empleados en la industria petrolera en ambientes marinos y secos.

Un aumento en la cantidad de ácido sulfhídrico ha disminuido significativamente la vida en servicio de las tuberías de conducción. El daño por hidrógeno derivado de la corrosión en soluciones acuosas de ácido sulfhídrico es incrementado significativamente por la presencia de la ZAC esto debido al tipo de proceso al que fueron sometidos los materiales en su etapa de formado.

El arco sumergido es un proceso rápido y eficiente ya que la unión soldada es protegida por un fundente granular. Los efectos de los esfuerzos residuales como propagador de la grieta en la corrosión bajo esfuerzos han sido estudiados con anterioridad. Se ha reportado que entre mayor sea el esfuerzo residual de tensión más rápido será la propagación de la grieta. [28].

La tubería se fabrica de acero microaleado con niobio, titanio, vanadio y bajo carbono (< 0.1 % peso), por medio del proceso de laminado controlado termomecánicamente (TMCP), resultando una adecuada resistencia, tenacidad y soldabilidad debido al refinamiento de grano y al endurecimiento, por precipitación de carbo-nitruros de Nb-Ti con diferente tamaño y morfología, durante el laminado, enfriamiento y enrollado [29].

Por otro lado, el acero de las tuberías y todos los materiales sufren un proceso de envejecimiento natural que se ve acelerado debido a la exposición prolongada a temperatura de operación (entre 25 y 70 °C) [30].

3.8 Corrosión.

Se define la corrosión, en general, como la destrucción lenta y progresiva de un metal por la acción de un agente exterior. Uno de los factores que limitan la vida de las piezas metálicas en servicio es el ataque químico o físico-químico que sufren en el medio que les rodea [31].

Los inhibidores de la corrosión más usados en cada una de las etapas de refinación de petróleo se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Tipos de inhibidores utilizados en la industria petrolera.

Refinación de Petróleo	Contaminantes principales	Tipo de inhibidor
Destilación primaria o atmosférica	Ácido clorhídrico y ácido sulfhídrico	Fílmico y neutralizante
Destilación secundaria al vacío	Ácido clorhídrico y ácido sulfhídrico	Fílmico y neutralizante
Desintegración catalítica	Ácido sulfhídrico, bisulfuro de amonio y cianuro de amonio	Fílmico y secuestrantes de iones
Reducción de viscosidad	Ácido clorhídrico y ácido sulfhídrico	Fílmico y neutralizante
Hidrodeshulfuración	Cloruro de amonio, bisulfuro de amonio y ácido sulfhídrico	Fílmico

Debido a la producción de contaminantes en el uso de estos inhibidores de corrosión es necesario buscar alternativas no contaminantes durante el proceso de refinación del petróleo [32].

En general, los compuestos orgánicos son inhibidores efectivos de la corrosión de muchos metales y aleaciones. Muchas sustancias químicas se usan para proteger metales y aleaciones contra la corrosión. Los inhibidores eficientes se han seleccionado recientemente mediante el uso de ciertas sustancias químicas. Además, a veces se encuentra que algunas sustancias químicas tienen efecto como inhibidores en los estudios de corrosión. Para la selección adecuada de los inhibidores, se necesita información mecánica sobre los procesos de corrosión e inhibición. Información básica sobre el mecanismo de corrosión de un metal o una aleación [33].

La mayoría de los materiales utilizados en la fabricación de ductos sufren corrosión en medios acuosos, mediante mecanismos electroquímicos. El paso de electricidad a través de un electrolito, es posible a causa de aniones y cationes hacia el ánodo y cátodo respectivamente. El área anódica es corroída en un proceso en el que los átomos metálicos se disuelven como iones positivos al ceder electrones a otros átomos o iones figura 1. En Cambio, el área catódica que recibe los electrones liberados en el ánodo permanece relativamente inmune de la corrosión [34].

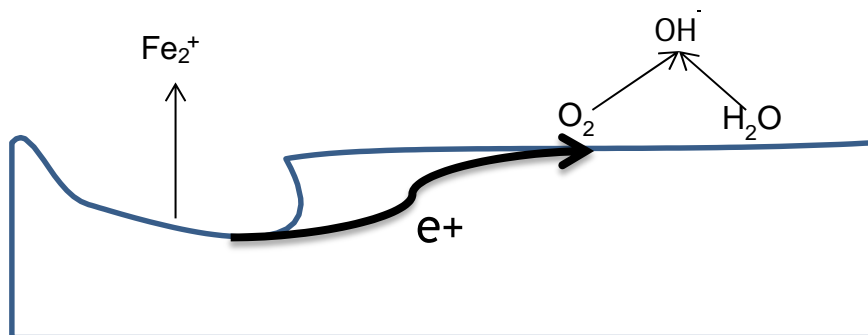


Figura 16. Modelo esquemático del proceso de corrosión.

Se define como la destrucción de un metal debido a una reacción química entre el metal y su medio ambiente en la que es posible identificar tres elementos básicos.

- 1.- Zona anódica, donde se lleva a cabo la corrosión y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones al electrolito.
- 2.-Zona catódica, en la que los electrones producidos por el ánodo se combinan con iones presentes en el electrolito.
- 3.-Electrolito, es donde el metal se encuentra sumergido, enterrado o expuesto.

Para estudiar el proceso de corrosión se toma en cuenta que este ocurre al formarse una celda de corrosión que se compone de un ánodo, cátodo, un conductor metálico, una solución conductora y un diferencial de potencial entre los electrodos [31].



Figura 17. Material metálico en proceso de corrosión.

3.9 Técnicas de evaluación electroquímica para determinar velocidades de corrosión.

Las técnicas electroquímicas consisten en la aplicación de una señal eléctrica en un sistema electroquímico, para obtener información de éste, analizando la respuesta eléctrica que genera. Con la aplicación de una señal eléctrica directa o alterna, se pueden realizar diversos estudios del material como, por ejemplo: análisis de Tafel, curvas de polarización, impedancia electroquímica, ruido electroquímico y voltametría cíclica.

Existen principalmente dos métodos para la obtención de una curva de polarización [35]:

- **Método potencioestático:** es cuando la perturbación aplicada es un potencial eléctrico y se analiza la respuesta en corriente (en estado estacionario). Se polariza al electrodo de trabajo a un potencial determinado y se registra la densidad de corriente en estado estacionario (potencioestático), cuasiestacionario (después de transcurrido cierto tiempo) o a medida que se incrementa el potencial a una velocidad constante (Potenciodinámico).
- **Método galvanostático:** es el caso cuando se aplica una intensidad de corriente que circulan en el electrodo de trabajo y se mide el potencial que alcanza el mismo. Ambos métodos ayudan a determinar la velocidad de corrosión de un metal, que generalmente se expresa en milipulgadas por año (mpy) en el sistema inglés, mientras que en el sistema métrico es en micras por año.

a) Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

La Impedancia Electroquímica (Electrochemical Impedance EI), es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito. Tiene por tanto aplicaciones importantes en la evaluación del desempeño de metales desnudos o recubiertos en diferentes ambientes, el seguimiento de procesos electroquímicos y la evaluación de su cinética, o en el estudio procesos de interés tecnológico y científico [35].

En los estudios de corrosión se utiliza la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias, en ocasiones es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema, así se procesan mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo dando valores de impedancia a cada frecuencia estudiada, esta relación de valores de impedancia vs frecuencia se le conoce como espectro de impedancia.

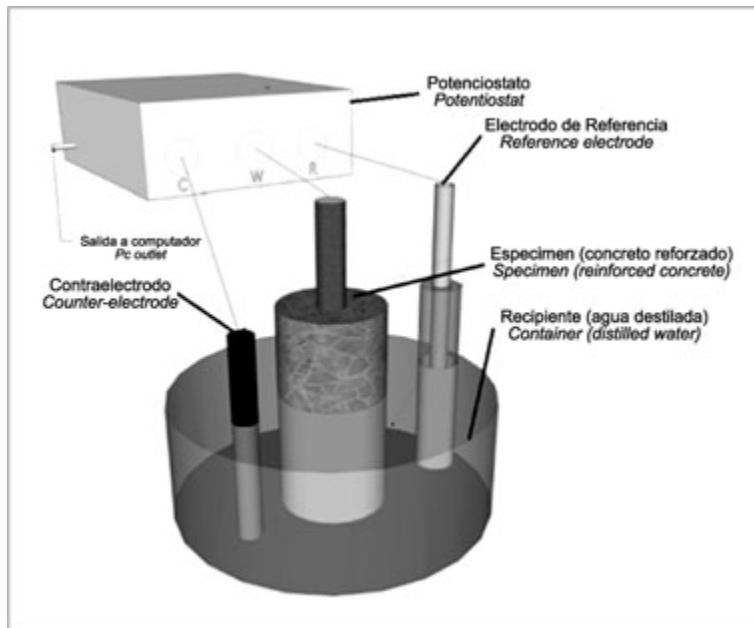


Figura 18. Montaje en la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

En el caso de los estudios de corrosión que utiliza la técnica EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos compuestos por

componentes tales como resistencias, capacitancias, inductancias, etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos [36].

La interfase metal / electrolito puede ser representada por la combinación de elementos eléctricos tales como resistencias, capacitores e inductores, es por esta razón por la que los datos de impedancia obtenidos sean analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes que representen los mismos parámetros y respuestas obtenidas, es decir una analogía entre conexión de elementos eléctricos pasivos y una celda electroquímica, y de esta manera modelar el espectro de impedancias. Los valores son relacionados con el fenómeno físico para tratar de verificar que el modelo propuesto es una representación razonable del proceso de corrosión bajo estudio. Los principales elementos eléctricos en una celda de corrosión son [37]:

Resistencia del electrolito (R_e): La resistencia del electrolito R_e es a menudo un factor importante en la impedancia de una celda electroquímica, es la resistencia que hay entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia que debe ser considerada para modelar el sistema. El valor de esta resistencia depende de la concentración iónica, tipo de iones, temperatura y geometría del área en la cual la corriente es conducida. Muchos sistemas electroquímicos no presentan una distribución uniforme de la corriente en un área definida en el electrolito lo que hace imposible el cálculo del valor de la resistencia, sin embargo, puede ser determinada en un ensayo de EIS.

Capacitancia de la doble capa (C_{dl}) La doble capa tiene lugar en la interfase metal / electrolito, en la que las cargas positivas y negativas están separadas a una distancia muy pequeña desde la superficie del electrodo hasta el seno de la solución, por lo que se le puede considerar como un capacitor cargado con una capacitancia C_{dl} . El valor de esta capacitancia depende de muchas variables como lo son el potencial de electrodo, temperatura, concentración iónica, tipo de iones, capas de óxido, rugosidad del electrodo, impurezas en la superficie.

Resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) Para un proceso controlado por la transferencia de carga, este valor de resistencia es el mismo valor de R_p , que se calcula en un ensayo de resistencia a la polarización lineal, por lo que es una medida de la velocidad de corrosión.

Un sistema de corrosión simple fue propuesto por Randles [38] que es constituido por un capacitor (C_{dl}) y una resistencia (R_{tc}) conectados en paralelo, que representa la interfase que está corroyéndose, en serie con una segunda resistencia (R_e) figura 20.

La respuesta de este circuito equivalente se muestra en el espectro de Nyquist de la figura 19, en el que se señalan las componentes del circuito equivalente.

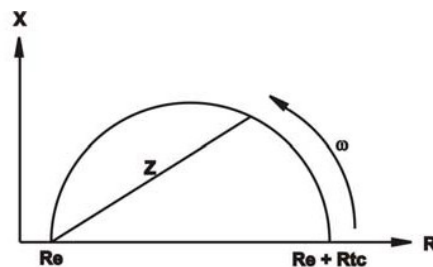
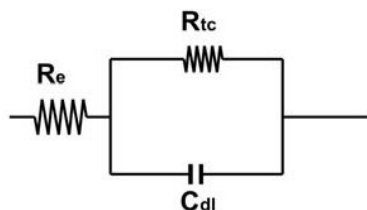


Figura 19. Circuito de Randles. Figura 20. Espectro Nyquist para el circuito de Randles.

Para este circuito simple, en altas frecuencias C_{dl} conduce la corriente muy fácilmente, permitiendo únicamente el efecto de la resistencia en serie R_e . Con la disminución de la frecuencia la conducción de la capacitancia disminuye y la respuesta debido a R_{tc} incrementa. Al aproximarse la frecuencia a cero, el capacitor deja de conducir y la impedancia de la celda estará en función únicamente de R_e y R_{tc} .

Un circuito equivalente típico, que incluye los efectos de difusión debidos a la transferencia de masa se muestra en la figura **21**, que se construye a partir de un circuito de Randles adicionándole un elemento adicional conectado en serie con R_{tc} , conocido como impedancia de Warburg Z_w . Esta impedancia es proporcional al recíproco de la raíz cuadrada de la frecuencia. En altas frecuencias el valor de Z_w es pequeño y el proceso de difusión figura conforme disminuye la frecuencia y es representado con una línea recta con pendiente de 45° figura **22**.

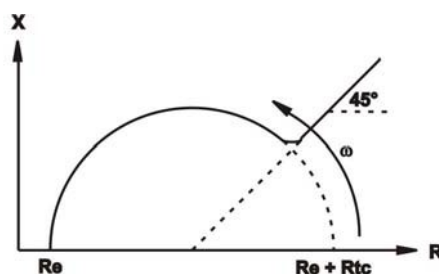
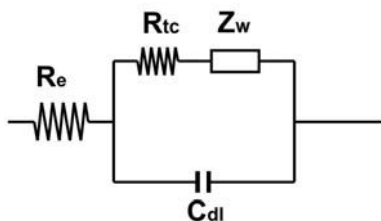


Figura 21 Adición de Z_w al circuito de Randles. Figura 22 Espectro Nyquist con efecto de difusión.

Para un proceso de corrosión más complejo, el espectro de impedancias presentará fuertes desviaciones respecto a los circuitos equivalentes presentados, por lo que se debe encontrar un circuito equivalente capaz de reproducir la respuesta y justificarla, ya que puede suceder que distintos circuitos produzcan la misma respuesta de impedancia, por lo que se debe tener conocimiento del sistema que se está analizando, junto con los valores obtenidos por EIS para poder eliminar las configuraciones menos probables [38]. En un ensayo de EIS se obtienen valores de impedancia para cada valor de frecuencia obteniéndose un espectro de Nyquist figura **23**, donde cada punto del diagrama representa la impedancia a la frecuencia correspondiente, siendo una extensión del diagrama de Argand.

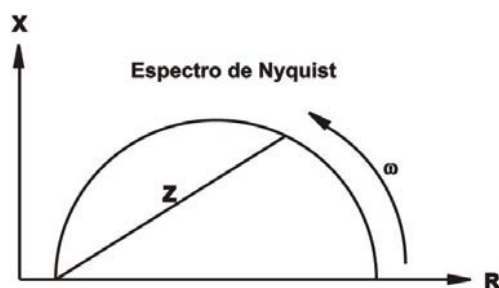


Figura 23. Espectro Nyquist

Otra representación característica de los resultados obtenidos por EIS es el diagrama de Bode, que es una gráfica de ejes cartesianos donde en el eje horizontal se presentan los valores del logaritmo de la frecuencia $\log(f)$ y en el eje vertical el logaritmo de la magnitud de la impedancia $\log(Z)$ figura 24. Otra variante de esta representación es sustituir $\log(Z)$ por $\log(\phi)$ figura 25. A diferencia del diagrama de Nyquist, estos gráficos ofrecen información explícita de los valores de frecuencia en un punto determinado.

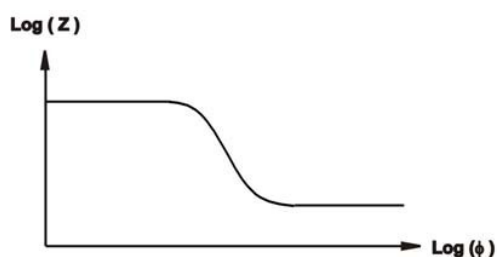


Figura 24. Diagrama de Bode de impedancia

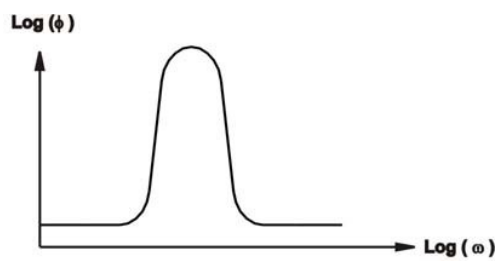


Figura 25. Diagrama de Bode para ángulo de fase

b) Técnica de extrapolación de Tafel.

Cuando se desplaza de un estado de equilibrio a un sistema electroquímico aplicándole una polarización, se obtiene una corriente externa resultante, que es la suma algebraica de las correspondientes corrientes parciales de cada reacción:

$$J = J_a + J_c = J_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) n F \eta_c}{RT}\right) \right]$$

Ecuación 1 ecuación de Volmer

La ecuación 1 es conocida de Butler Volmer, que describe la cinética de un proceso controlado únicamente por la transferencia de carga y es válida para un amplio rango de potenciales.

Existen soluciones aproximadas y simplificadas, que pueden ser obtenidas sobre un rango restringido de potencial, de las que se derivan las ecuaciones para una aproximación de alto

campo (extrapolación de Tafel) y bajo campo (Resistencia a la polarización). Para valores absolutos de potenciales negativos o positivos, que llegan a ser mayores que 50 mV, el segundo o primer término de la ecuación, llegan ser despreciables para potenciales negativos o positivos respectivamente, obteniéndose relaciones exponenciales simples entre la corriente y el sobrepotencial, este resultado teórico es gracias a los descubrimientos experimentales del fisicoquímico Julios Tafel (1905) y la gráfica correspondiente de sobrepotencial vs log(i) son conocidas como rectas de Tafel [39].

La ecuación general que caracteriza las rectas catódica y anódica de Tafel, están descritas por sus correspondientes ecuaciones de Tafel:

$$\eta_a = \beta_a \log \left(\frac{i}{i_{corr}} \right)$$

$$\eta_c = \beta_c \log \left(\frac{i}{i_{corr}} \right)$$

Ecuación 2 ecuaciones de Tafel

Donde β_a y β_c se les denomina la constante anódica y catódica de Tafel.

Las curvas de Tafel se realizan sobre muestras metálicas aplicando un sobrepotencial alrededor de unos 300 mV en sentido anódico y catódico al potencial de corrosión, el valor de i_{corr} se obtiene de la extrapolación de la porción lineal de la curva de polarización al E_{corr} . Las curvas resultantes en la práctica se desvían de dicha linealidad en las vecindades del potencial de corrosión, aunque ambas curvas contienen segmentos lineales conocidas como región tafeliana.

La extrapolación de un segmento lineal en las curvas anódica y catódica, proporciona la posibilidad de encontrar el potencial y corriente de corrosión. Los valores encontrados son estrictamente validos solamente cuando la región lineal de Tafel, abarca varias décadas de corriente. Con respecto a las curvas de polarización, éstas pueden obtenerse en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas, polarizando al electrodo hasta sobrepotenciales $\eta \gg RT / F$, [40].

La interpolación de Tafel es una ecuación característica de una recta $y = mx + b$, con pendientes b_a (o b_c) y ordenada en el origen a_a (o a_c). Estas rectas interceptan en el punto correspondiente al potencial y corriente de corrosión en un gráfico E vs. Log(i) como se muestra la figura 26.

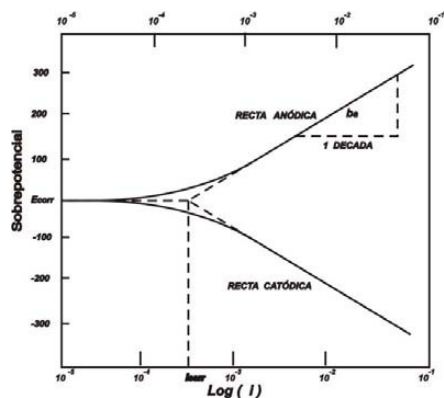


Figura 26. Extrapolación de Tafel.

Las ventajas de usar extrapolación de Tafel es que pueden ser usadas en pruebas de laboratorio y en el campo, con una fácil interpretación de los datos obtenidos. Provee una medida instantánea de la corriente de corrosión y por consiguiente de la velocidad de corrosión, las constantes de Tafel obtenidas pueden utilizarse conjuntamente con los datos de la polarización lineal.

La principal desventaja de esta técnica es que desplaza a la interfase de sus condiciones naturales, con la posibilidad de que no sea restablecido el estado estacionario inicial o que tarde mucho tiempo en alcanzarlo, por lo que la medida de i_{corr} es dependiente de un potencial de corrosión estable.

En los electrolitos en los que ocurren más de dos reacciones catódicas simultaneas, o hay una polarización por concentración, no se presenta una región tafeliana. Las grandes polarizaciones pueden cambiar las condiciones electroquímicas en la superficie del metal y provocar corrosión. Para sistemas como los aceros inoxidable en aguas de mar, en el que el potencial de corrosión medido fluctúa con el tiempo, la polarización de Tafel es inapropiada.

Experimentalmente puede ocurrir que la extrapolación de las rectas no se intercepte en el mismo valor de i_{corr} por lo que el valor de i_{corr} queda sujeto a interpretación, por lo general se toma el valor más grande de las corrientes interceptadas. Se debe tener la habilidad para identificar las zonas tafelinas de la curva de polarización obtenidas.

c) Resistencia a la Polarización.

La técnica electroquímica de la resistencia a la polarización, permite medir la velocidad instantánea de corrosión, ha sido la más utilizada en los últimos 50 años [41]. y se define como la pendiente de la tangente a la curva de polarización en las vecindades del potencial de corrosión E_{corr} , en caso de una reacción controlada por transferencia de carga. Por lo tanto, esta técnica es muy adecuada para detectar los cambios de las velocidades de

corrosión debido a la presencia de bacterias, inhibidores, biocidas, etc [42]. Esta técnica electroquímica es una aproximación de bajo campo de la ecuación de Butler-Volmer (aplicación de bajos potenciales, variando de ± 5 a ± 30 mV), esto implica que el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación, que considera una relación lineal en la vecindad del potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero, esto es:

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{\partial E}{\partial i} = R_p$$

$$\lim_{E \rightarrow E_{corr}} \frac{\partial i}{\partial E} = \frac{1}{R_p}$$

Ecuación 3 ecuación Butler-Volmer.

En 1957, Stern y Geary escribieron una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel lo cual es una nueva aproximación experimental al estudio de la electroquímica de los materiales corroyéndose [42]. La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se presenta a como:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)}$$

Ecuación 4 ecuación Stern y Geary.

donde:

b_a : pendiente de Tafel anódica.

b_c : pendiente de Tafel catódica

R_p : Resistencia a la polarización

i_{cor} : densidad corriente de corrosión.

Cuando los electrones circulan por el electrolito encuentran una cierta dificultad al moverse, a esta "dificultad" se le llama Resistencia a la polarización (R_p). La ecuación de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión con la resistencia a la polarización. Así esta ecuación es una analogía de la ley de Ohm, que establece que la intensidad de la corriente eléctrica i que circula por un elemento resistivo, es directamente proporcional a la diferencia de potencial aplicada V , e inversamente proporcional a la resistencia del mismo R , según expresa la ecuación:

$$i = \frac{V}{R}$$

Ecuación 5 ley de Ohm

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \text{ Stern y Geary}$$

Ecuación 4 Stern y Geary

La constante B depende exclusivamente de las pendientes de Tafel, que son calculadas a partir de una curva de Tafel o de polarización o su búsqueda en la bibliografía especializada [43]. Es de suma importancia mencionar que la ecuación de Stern y Geary, es válida cuando exista control activacional o de transferencia de carga. El metal debe estar sumergido en un electrolito conductor, o sea que la resistividad de las soluciones no sea alta y debe encontrarse libre de películas resistivas, pues R_p es una técnica que globaliza las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas. Si se trabaja con sistemas altamente resistivos se recomienda el uso de otra técnica electroquímica.

d) Densidad de Corriente.

El cálculo de la velocidad de corrosión se hace por medio de las leyes de Faraday, donde deben conocerse el valor de la i_{corr} y el peso equivalente del metal o aleación. Se supone que el proceso de corrosión es uniforme y no ocurre de una manera selectiva. El peso equivalente de un metal puro es sencillo de calcular y se determina por la ecuación:

$$W_e = \frac{W}{n}$$

Ecuación 6 peso equivalente.

donde W es el peso atómico del elemento y n el número de electrones involucrados en el proceso de corrosión. Para aleaciones el cálculo de peso equivalente se realiza considerando una masa unitaria de aleación oxidándose y usando la siguiente ecuación:

$$W_e = \frac{1}{\sum \frac{n_i \cdot f_i}{W_i}}$$

Ecuación 7 peso equivalente en aleaciones.

donde f_i es la fracción de masa del elemento i en la aleación, W_i es el peso atómico del elemento i, y n_i es la valencia del elemento i. El cálculo de la velocidad de corrosión se realiza mediante la siguiente expresión [44].

$$V_c = K_1 \cdot \frac{i_{corr}}{p} \cdot W_e$$

Ecuación 8 Velocidad de corrosión.

donde V_c es la velocidad de corrosión en unidades de longitud entre tiempo [L] [T]⁻¹, y p es la densidad del metal o la aleación. K_1 es una constante dimensional, se presentan en la tabla 3.1 los valores de K_1 para mpy y mm / año y las unidades que se deben introducir en la ecuación para una consistencia dimensional:

Tabla 3. Dirección de flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en celda de corrosión.

V_c	i_{corr}	ρ	K_1	
<i>mpy</i>	$\mu A / cm^2$	g / cm^3	0.1288	<i>mpy cm g / μA</i>
<i>mm / año</i>	A / m^2	kG / m^3	327.2	<i>mm kg año m / A</i>
<i>mm / año</i>	$\mu A / cm^2$	g / cm^3	3.27×10^{-3}	<i>mm g año cm / μA</i>

3.10 Inhibidores de la corrosión.

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas ya sean inorgánicas u orgánicas que, al adicionarse en el medio corrosivo en pequeñas cantidades del orden de 20 ppm, actúan en la superficie metálica ocasionando que el fenómeno de corrosión disminuya notablemente.

El uso de inhibidores de corrosión proporciona beneficios indirectos derivados de su correcto empleo. De manera directa, ofrecen una reducción sustancial de las pérdidas económicas generadas por la corrosión, además de la posibilidad de utilizar aleaciones más baratas y aumentar la vida útil de instalaciones y equipos que ya están operando [45].

Los inhibidores tradicionales que incorporan los glicoles, actúan siempre depositándose sobre la superficie metálica: de esta forma se intenta conseguir que exista una barrera para que no puedan circular libremente los electrones entre el ánodo y el cátodo, y no se forme el par galvánico. Los inhibidores de corrosión que se utilizan en estos glicoles precipitan formando capas aislantes sobre las tuberías, intercambiadores, etc. La precipitación en general, se puede producir en cualquier punto de la instalación, dependiendo en general de la temperatura y de la presión.

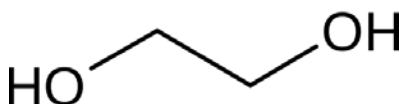


Figura 27. Estructura química de los glicoles.

Los inhibidores de corrosión orgánicos, son totalmente diferentes en su forma de trabajar a los inhibidores tradicionales. Los inhibidores orgánicos, que consisten en moléculas carboxílicas, son de naturaleza polar, y son atraídos hacia las zonas donde se crean los pares galvánicos originarios de la corrosión. Únicamente interaccionan con las áreas anódicas ó positivas, en donde se quedan adheridas. Únicamente en estas zonas donde interaccionan, se crean capas monomoleculares, teniendo como ventaja que el área de intercambio, y los coeficientes de trasferencias de calor apenas se ven afectados. Gracias a esta acción puntual, este tipo de inhibidores se les conoce como “moléculas selectivas”, ya que en los puntos donde no existe corrosión no interactúan.

Los inhibidores de corrosión son muy usados en la industria petrolera (extracción y petroquímica), en la cual se añaden para inhibir la corrosión en ambientes de sulfuro de hidrógeno y/o dióxido de carbono y en la industria química de proceso entre muchas otras, en las cuales formulaciones ácidas (ácido clorhídrico, ácidos orgánicos, etc.) son muy usadas para remover encostramiento de los equipos de proceso [46].

Compuestos heterocíclicos tales como los derivados de azoles han sido reportados por ser efectivos inhibidores, especialmente aquellos que contienen nitrógeno, sulfuros, átomos de oxígeno, anillos aromáticos y múltiples enlaces en su estructura molecular, estos son usados para inhibir la corrosión en medios no estables. La efectividad de los compuestos como inhibidores de la corrosión depende principalmente de sus grupos funcionales, efectos estéricos, densidad electrónica de sus átomos donadores, y orbitales de carácter tipo p como donares de electrones.

El mecanismo de inhibición usualmente involucra sus interacciones con superficies metálicas por adsorción donde los sitios son grupos funcionales muy polares. Aquí las moléculas del inhibidor forman un enlace con la superficie del metal por Quimisorción, Fisicorción o compleción con los grupos polares [47].

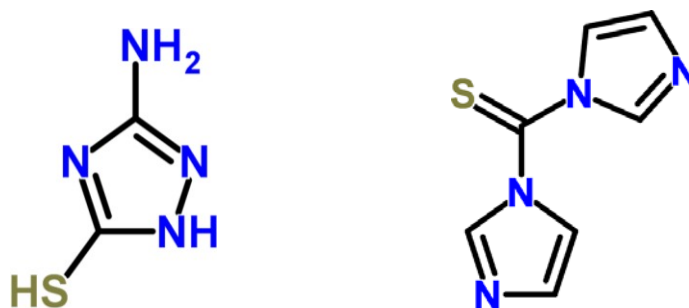


Figura 28. Compuestos derivados de azoles usados como inhibidores de corrosión.

Muchos estudios han sido hechos en corrosión y en inhibición de aceros en medio ácido, es bien sabido que los compuestos orgánicos del tipo triazol son buenos inhibidores de la corrosión para muchos metales y aleaciones dentro de medios altamente agresivos [48].

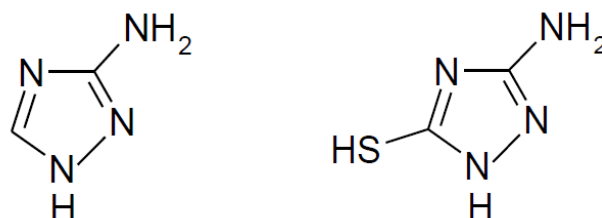


Figura 29. inhibidores de corrosión tipo triazol.

3.11 Carbohidratos inhibidores de la corrosión.

La mayoría de los inhibidores de la corrosión orgánicos utilizados no son biodegradables y tóxicos por naturaleza, lo que limita su uso para aplicaciones industriales además de ser costosos [49].

Los extractos de plantas son de naturaleza orgánica y pueden extraerse mediante un procedimiento simple y de bajo costo los cuales tienen muchos componentes orgánicos con capacidad de inhibir la corrosión. El alto contenido en componentes bioactivos como terpenos, alcaloides, flavonoides y carbohidratos los hacen altamente atractivos dentro de la industria anticorrosiva [50].

Algunos ejemplos de carbohidratos utilizados como inhibidores de corrosión son Quitosano (figura 28) y Aloe vera (figura 29)

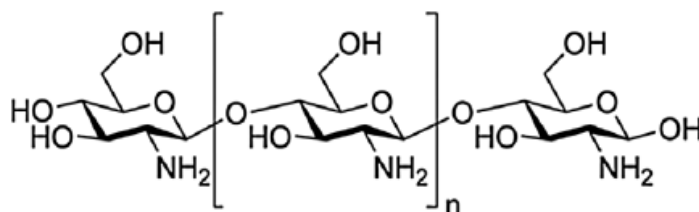


Figura 30. Estructura molecular del quitosano.

El quitosano es un polímero natural que se extrae fácilmente de las conchas de crustáceos que se encuentran en el desperdicio de alimentos marinos. Estructuralmente el quitosano es un producto N-Desacetilado de quitina, un polisacárido que está compuesto de D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina con un 1, 4-enlace.

El comportamiento anticorrosivo de quitosano se atribuye a la presencia de grupos hidroxilo y amino [51].

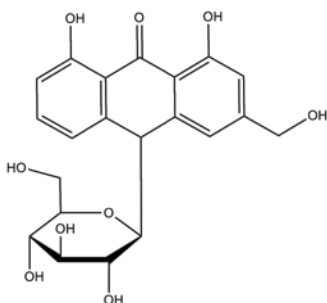


Figura 31. Estructura química de Aloe vera.

El Aloe vera está constituido por compuestos de tipo antraquinonas, y el compuesto orgánico que predomina es la aloína. Estudios anteriores se ha demostrado que este compuesto actúa como un buen mecanismo de inhibición de la corrosión en materiales metálicos. Este gel se encuentra entre una capa gruesa y un recubrimiento fibroso de ALOÍNA, el cual se extrae de las hojas frescas mediante un proceso de raspado y se mezcla homogéneamente, para ser usada en su condición concentrada.

Las moléculas de la ALOE VERA debido a condiciones termodinámicas tienden a adsorberse a la superficie metálica formando de esta manera multicapas, que sirven de barrera física al acero protegiéndolo de la corrosión por picaduras [52].

4. Desarrollo Experimental

4.1 Desarrollo Experimental Hidrotalcita Calcinada Cu/Al

Se preparó una disolución, conteniendo 50 g de (nitrato de cobre trihidratado y nitrato de aluminio nonahidratado) en 500 ml de agua destilada. Las proporciones atómicas de Cu / Al en esta solución son 3:1, respectivamente. Se añadió lentamente a 450 ml de disolución de carbonato de sodio 0.5 M mantenida a 313 K y bajo agitación vigorosa. La agitación continuó durante 15 minutos después de la precipitación. El precipitado se filtró y se lavó varias veces con agua destilada caliente para eliminar el exceso de Na^+ y iones de nitrato, y luego se secó durante la noche en un horno a 383 K para finalmente calcinar usando una mufla con atmosfera de nitrógeno a 873.15 K por 12 horas. Los precursores del catalizador se designaron como CA-xP, que representa un precipitado de Cu-Al con relación atómica de Cu / Al de x. Por ejemplo, CA-3.0P representa el precipitado preparado con la relación atómica Cu / Al de 3.0.

Los precursores de catalizador de precipitado seco se analizaron por microscopio electrónico de barrido (SEM) y se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) para determinar las especies presentes y sus grados de cristalinidad.

4.2 Desarrollo Experimental de carbohidratos.

El desarrollo experimental de esta Tesis de Maestría consiste en sintetizar múltiples carbohidratos y carbohidratos del tipo triazol para su posterior evaluación como inhibidores de la corrosión.

Metoxi-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranososa (figura 32)

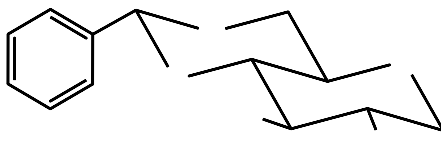


Figura 32. Metoxi-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranososa.

La preparación de la Metoxi-4,6-O-Benciliden α -D-glucopiranososa se preparó a partir de los precursores metil- α -D-glucopiranososa (1.2 equivalentes), cloruro de zinc 15 gramos (0.75 equivalentes) y Benzaldehído 50 mililitros (590 mmol). La reacción se llevó a cabo en un matraz de bola de 250 ml a temperatura ambiente durante 48 hrs de agitación vigorosa, al concluir el tiempo de reacción se vacía lentamente en un recipiente que contiene agua fría en agitación constante por 15 minutos, transcurrido este tiempo se forma un sólido de color blanco el cual se deja en refrigeración durante 12 hrs, posteriormente el sólido se extrae por decantación y se coloca en agitación por 1 hora con 50 ml de éter de petróleo para remover el exceso de benzaldehído, terminado este tiempo el sólido se filtra en un embudo del filtro poroso y se somete a 2 lavados con agua desionizada y posteriormente a 2 lavados con éter de petróleo, el sólido se deja secar a temperatura ambiente por 12 hrs para posteriormente secar por calentamiento a 70 centígrados y presión reducida en línea de vacío obteniendo un sólido de color blanco con un rendimiento de 63% de la reacción p.f. 145-147 centígrados.

Metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranososa. (Figura 33)

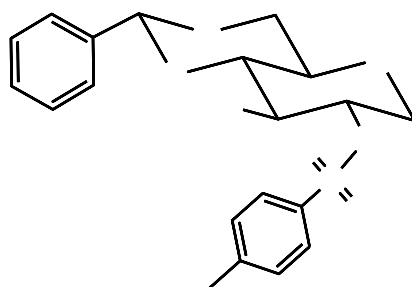


Figura 33. Metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranososa.

Para la preparación del metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranososa se utilizó 1 equivalente Metoxi-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranososa la cual se disolvió en piridina anhidra, una vez disuelto se hizo reaccionar con 1.25 equivalentes de cloruro-p-toluensulfonilo el cual se agregó lentamente a la mezcla en un baño de hielo con agitación vigorosa, la mezcla se dejó reaccionar por 72 hrs y fue seguida por cromatografía de capa fina, transcurrido el tiempo de reacción la mezcla se extrajo con CH_2Cl_2 haciendo 3 lavados en un embudo de extracción, el primero con una disolución HCl al 10% seguido de otro lavado con una disolución saturada de NH_4Cl y terminando con un lavado de una disolución saturada de NaCl. La mezcla se secó usando Na_2SO_4 posteriormente filtrada y secada a presión reducida, finalmente el producto fue recristalizado usando una mezcla de CH_2Cl_2 /Éter de petróleo obteniendo un sólido blanco con un rendimiento final de la reacción de 38%, cristales con un p.f. de 152-155 centígrados.

Metil 4,6-O-benciliden-2,3-di-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranos. (Figura 34)

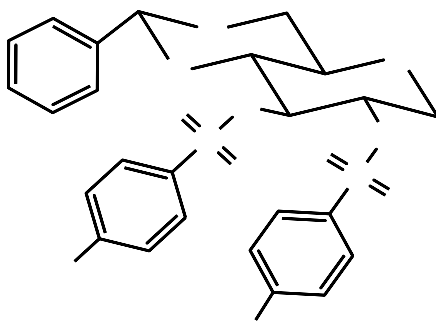


Figura 34. Metil 4,6-O-benciliden-2,3-di-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranos.

Para la preparación del metil 4,6-O-benciliden-2,3-di-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranos se utilizó 1 equivalente Metoxi-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranos la cual se disolvió en piridina anhidra, una vez disuelto se hizo reaccionar con 2.5 equivalentes de cloruro-p-toluensulfonilo el cual se agregó lentamente a la mezcla en un baño de hielo con agitación vigorosa, la mezcla se dejó reaccionar por 72 hrs y fue seguida por cromatografía de capa fina, transcurrido el tiempo de reacción la mezcla se extrajo con CH_2Cl_2 haciendo 3 lavados en un embudo de extracción, el primero con una disolución HCl al 10% seguido de otro lavado con una disolución saturada de NH_4Cl y terminando con un lavado de una disolución saturada de NaCl. La mezcla se secó usando Na_2SO_4 posteriormente filtrada y secada a presión reducida, finalmente el producto fue recrystalizado usando una mezcla de CH_2Cl_2 /Éter de petróleo obteniendo un sólido blanco con un rendimiento final de la reacción de 65%, cristales con un p.f. de 147-149 centígrados.

Metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-allopiranosa. (Figura 35)

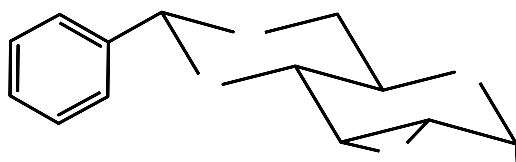


Figura 35. Metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-allopiranosa.

Para la preparación del metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-allopiranosa se utilizó un 1 equivalente metil 4,6-O-benciliden-2,3-di-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranosa el cual se disuelve en CH_2Cl_2 grado HPLC usando 1.65 equivalentes de sodio metálico el cual se disuelve en metanol grado HPLC posteriormente este es agregado a la disolución gota a gota utilizando un embudo de adición, la reacción se deja por 48 hrs a temperatura ambiente con agitación constante, al término de la reacción la fase orgánica es extraída con diclorometano y sometida a lavados con una disolución de NH_4Cl y NaCl por medio de un embudo de extracción, la disolución se seca utilizando Na_2SO_4 anhidro y finalmente se evapora a sequedad bajo presión reducida obteniendo un sólido blanco con un rendimiento final de la reacción de 92% y un p.f. de 197-199 centígrados.

Metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-manopiranosas. (Figura 36)

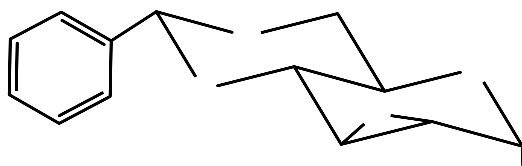


Figura 36. Metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-manopiranosas.

Para la preparación del metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-manopiranosas se utilizó un 0.7 equivalentes Metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranosas el cual se disuelve en CH_2Cl_2 grado HPLC usando 1.5 equivalentes de sodio metálico el cual se disuelve en metanol grado HPLC posteriormente este es agregado a la disolución gota a gota utilizando un embudo de adición, la reacción se deja por 48 hrs a temperatura ambiente con agitación constante, al término de la reacción la fase orgánica es extraída con diclorometano y sometida a lavados con una disolución de NH_4Cl y NaCl por medio de un embudo de extracción, la disolución se seca utilizando Na_2SO_4 anhidro y finalmente se evapora a sequedad bajo presión reducida obteniendo un sólido blanco con un rendimiento final de la reacción de 40% y un p.f. de 145-147 centígrados.

6-metoxi-2-fenil-7-(prop-2-yn-1-iloxi)hexahidropirano[3,2-d][1,3]dioxin-8-ol. (Figura 37)

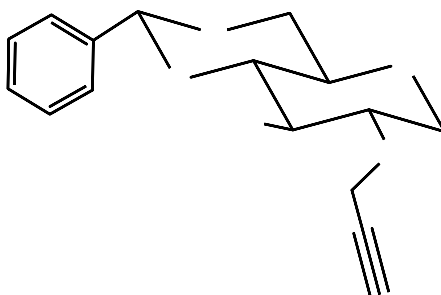


Figura 37. 6-metoxi-2-fenil-7-(prop-2-yn-1-iloxi)hexahidropirano[3,2-d][1,3]dioxin-8-ol.

Para la elaboración del monopropargilado se utilizó 1 equivalente de la metoxi-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranososa la cual se disuelve en DMF y se hace reaccionar con 0.9 equivalentes de Bromuro de propargilo y 0.9 equivalentes de Hidruro de Sodio, la reacción se deja por 24 hrs, al término de la reacción la fase orgánica es extraída con diclorometano y sometida a lavados con una disolución de NH_4Cl y NaCl por medio de un embudo de extracción, la disolución se seca utilizando Na_2SO_4 anhidro, finalmente el producto fue purificado en una columna cromatográfica usando una mezcla Acetato de etilo/Éter de petróleo obteniendo un sólido blanco con un rendimiento final de la reacción de 55%, cristales con un p.f. de 115-118 centígrados.

6-metoxi-2-fenil-7,8-bis (prop-2-yn-1-iloxi) hexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxina. (Figura 38)

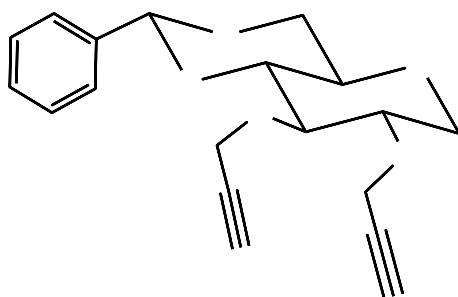


Figura 38. 6-metoxi-2-fenil-7,8-bis (prop-2-yn-1-iloxi) hexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxina.

Para la elaboración del dipropargilado se utilizó 1 equivalente de la metoxi-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranososa la cual se disuelve en DMF y se hace reaccionar con 2 equivalentes de Bromuro de propargilo y 2 equivalentes de Hidruro de Sodio, la reacción se deja por 24 hrs, al término de la reacción la fase orgánica es extraída con diclorometano y sometida a lavados con una disolución de NH_4Cl y NaCl por medio de un embudo de extracción, la disolución se seca utilizando Na_2SO_4 anhidro, finalmente el producto fue recristalizado usando Éter de petróleo obteniendo un sólido blanco con un rendimiento final de la reacción de 85%, cristales con un p.f. de 72-75 centígrados.

7-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-6-metoxi-2-fenilhexahidropirano[3,2-d][1,3] dioxin-8-ol. (Figura 39)

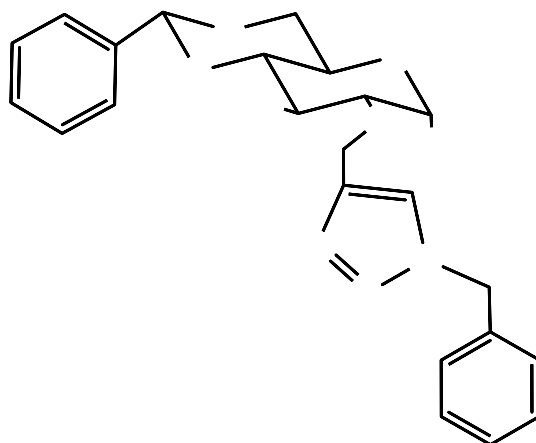


Figura 39. 7-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-6-metoxi-2-fenilhexahidropirano[3,2-d][1,3] dioxin-8-ol.

Para la preparación del 7-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-6-metoxi-2-fenilhexahidropirano[3,2-d][1,3] dioxin-8-ol se utilizó 1 equivalente 6-metoxi-2-fenil-7-(prop-2-yn-1-ilo)hexahidropirano[3,2-d][1,3] dioxin-8-ol la cual se hizo reaccionar con 1.2 equivalentes de azida de sodio, 1.2 equivalentes de ascorbato de sodio y 1.2 equivalentes de cloruro de bencilo, el catalizador empleado fue Hidrotalcita calcinada Cu-Al en un 40% en peso con respecto a la materia prima, como disolvente se utilizó una relación 3:1 de Etanol-agua, la reacción fue llevada a cabo en un reactor de microondas por 30 min a una temperatura de 80 centígrados, presión de 247 psi y potencia máxima de 37 watts, la reacción fue seguida por cromatografía de capa fina, transcurrido el tiempo de reacción la mezcla se centrifugo a 2000 rpm y se extrajo utilizando acetato de etilo como disolvente, este procedimiento se realizó 3 veces, posteriormente se realizaron dos extracciones en un embudo de extracción utilizando una disolución saturada de NH_4Cl y terminando con un lavado de una disolución saturada de NaCl . La mezcla se secó usando Na_2SO_4 posteriormente filtrada y secada a presión reducida, finalmente el producto fue purificado usando una columna cromatográfica y una mezcla de Acetato de etilo/Éter de petróleo en relación 3:1 obteniendo un sólido blanco con un rendimiento final de la reacción de 30%, cristales con un p.f. de 65-70 centígrados.

6-metoxi-2-fenilhexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxin-7,8-diil-bis (oxi) -bis (metileno) -bis (1-bencil-1H-1,2,3 -triazol). (Figura 40)

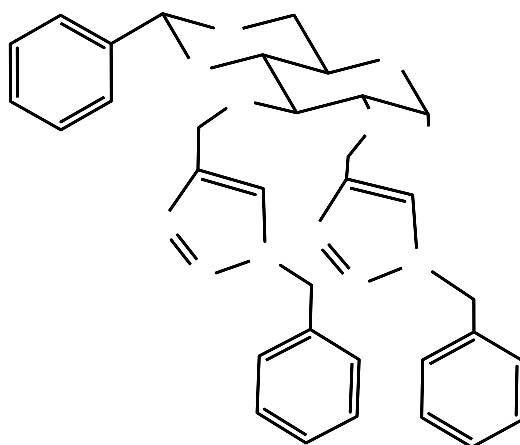


Figura 40. 6-metoxi-2-fenilhexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxin-7,8-diil-bis (oxi) -bis (metileno) -bis (1-bencil-1H-1,2,3 -triazol).

Para la preparación del 6-metoxi-2-fenilhexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxin-7,8-diil-bis (oxi) -bis (metileno) -bis (1-bencil-1H-1,2,3 -triazol) se utilizó 1 equivalente de 6-metoxi-2-fenil-7,8-bis (prop-2-yn-1-iloxi) hexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxina la cual se hizo reaccionar con 2.2 equivalentes de azida de sodio, 2.2 equivalentes de ascorbato de sodio y 2.2 equivalentes de cloruro de bencilo, el catalizador empleado fue Hidrotalcita calcinada Cu-Al en un 40% en peso, como disolvente se utilizó una relación 3:1 de Etanol-agua, la reacción fue llevada a cabo en un reactor de microondas por 30 min a una temperatura de 80 centígrados, presión de 247 psi y potencia máxima de 37 watts, la reacción fue seguida por cromatografía de capa fina, transcurrido el tiempo de reacción la mezcla se centrifugó a 2000 rpm y se extrajo utilizando acetato de etilo como disolvente, este procedimiento se realizó 3 veces, posteriormente se realizaron dos extracciones en un embudo de extracción utilizando una disolución saturada de NH_4Cl y terminando con un lavado de una disolución saturada de NaCl . La mezcla se secó usando Na_2SO_4 posteriormente filtrada y secada a presión reducida, finalmente el producto fue purificado usando una columna cromatográfica y una mezcla de Acetato de etilo/Éter de petróleo en relación 9:1 obteniendo un sólido blanco con un rendimiento final de la reacción de 53%, cristales con un p.f. de 110-115 centígrados.

4.3 Desarrollo Experimental de Evaluación Electroquímica.

Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos: un electrodo de trabajo el acero API 5L X70, un contraelectrodo de grafito y un electrodo de referencia Ag/ AgCl la cual contiene 40 ml de una disolución de HCl 1M, añadiendo diferentes concentraciones del carbohidrato (5, 10, 20 y 50 ppm) con la finalidad de observar el comportamiento de su actividad inhibidora. Este procedimiento fue repetido con cada uno de los carbohidratos que se evaluaron como inhibidores de la corrosión.

5. Resultados y Caracterización de Materiales.

5.1 Evaluación Electroquímica de los derivados de carbohidratos en el acero API 5L X70 en condiciones ácidas.

Los derivados de carbohidratos fueron evaluados como inhibidores de corrosión en el acero API 5L X70, en ácido clorhídrico 1M. Los parámetros electroquímicos obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales y usando el apropiado modelo de circuito equivalente (Figura 41) se presentan en la Tabla 8.

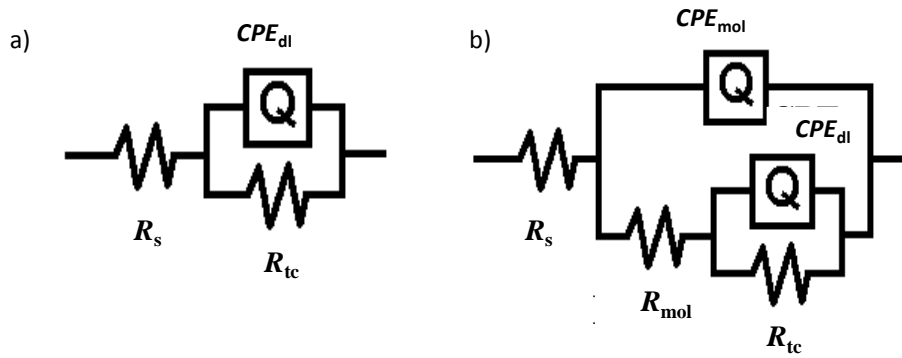


Figura 41. circuito equivalente.

Figura. Circuito eléctrico equivalente. Donde R_s es la resistencia a la solución, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, R_{mol} resistencia de las moléculas orgánicas y Q que es un elemento de fase constante

El valor de la eficiencia de inhibición (EI) puede ser obtenido mediante [ecuación 9]:

$$EI (\%) = \frac{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{\text{blanco}} - \left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{\text{inhibidor}}}{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{\text{blanco}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 9.}$$

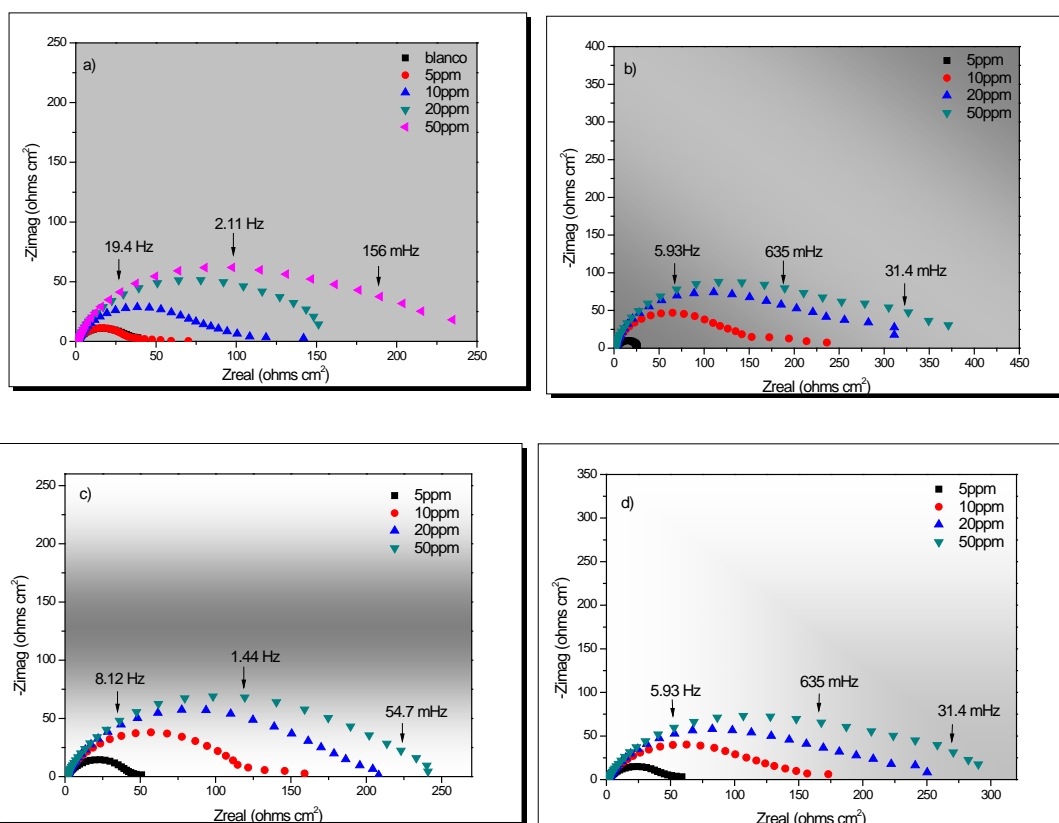
Donde R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga con y sin inhibidor.

En los diagramas de Nyquist correspondiente a cuando se evaluaron los carbohidratos (figura 42), se observa un aumento continuo en el valor de Z_{real} a medida que se incrementa la concentración del inhibidor para todos los casos. Además, que la forma del semicírculo esta alargada y por lo tanto se concluye que hay dos constantes de tiempo: una relacionada a la resistencia a la transferencia de carga y a la otra a las moléculas del inhibidor [53].

Haciendo un comparativo del diagrama de Nyquist de la figura a, figura xb y figura d, se puede notar que 50 ppm el diámetro del semicírculo fue mayor en presencia del compuesto **2** ($Z_{real} \sim 400 \Omega \text{cm}^2$).

Estructuralmente el compuesto **1** es una molécula más sencilla con la presencia de heteroátomos de oxígeno y dobles enlaces que mejoran la adsorción del inhibidor a la superficie del acero API 5L X70.

En el caso de los compuestos **5**, **6** y **7** el proceso está controlado por la resistencia a la transferencia de carga (No hay presencia de las moléculas orgánicas no adsorbidas). Mientras que para los compuestos **1** a **4** la segunda constante de tiempo es atribuida a la resistencia de las moléculas orgánicas.



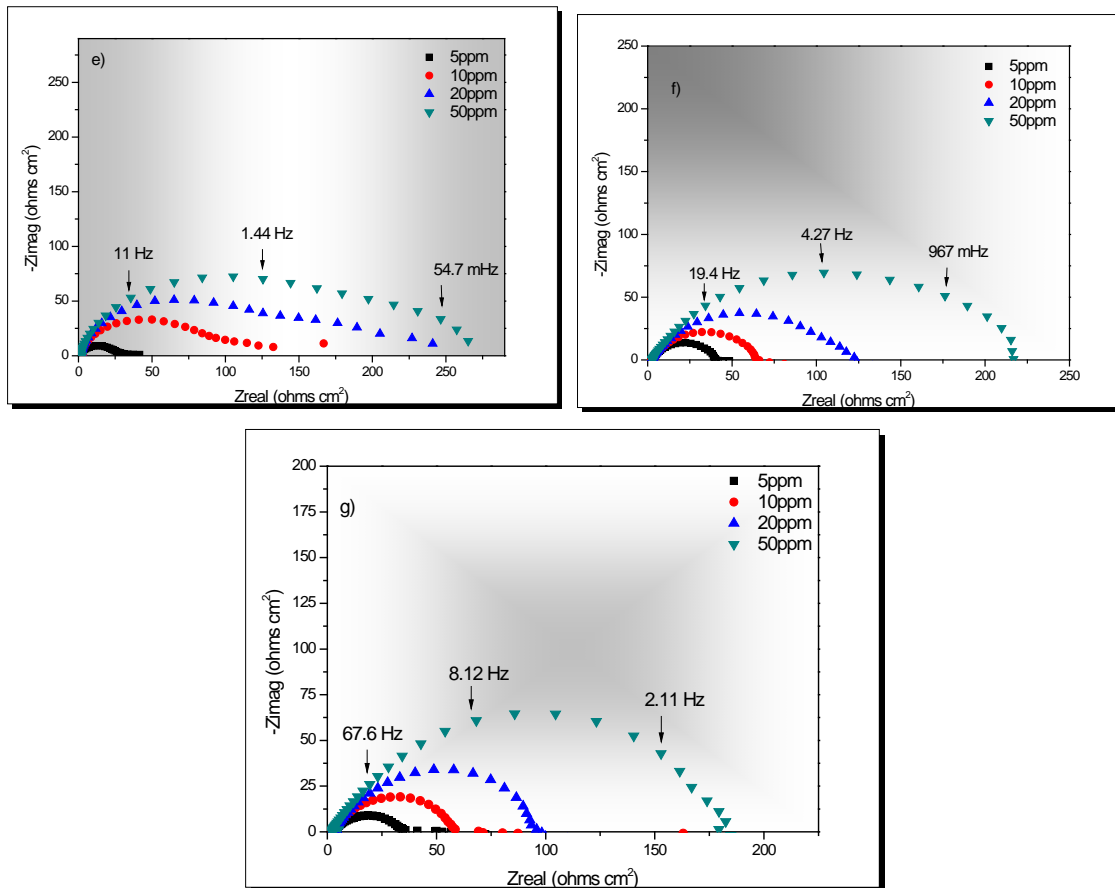


Figura 42. Diagrama de Nyquist de los derivados de carbohidratos para el acero API 5L X70 inmerso en 1M de HCl.

Se puede observar que los valores de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) incrementan proporcionalmente al aumento en la concentración del inhibidor orgánico (Figura 42), atribuido a que el metal es menos corroído por el medio corrosivo; es decir se protege mejor por la presencia del compuesto orgánico (carbohidrato).

En consecuencia, las eficiencias de inhibición aumentan cuando se incrementa la concentración del inhibidor (Tabla 3).

Por otro lado, el valor de capacitancia de la doble capa electroquímica disminuye, y se atribuye a que hay un desplazamiento de las moléculas de agua por las del inhibidor formando una película protectora.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de los derivados de carbohidratos en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M

Compuesto	C/ppm	Rs (Ω cm ²)	n	C _{dl} (μ Fcm ²)	R _{tc} (Ω cm ²)	R _{mol} (Ω cm ²)	R _{total} (Ω cm ²)	EI (%)
1	0	1.7	0.8	1927.2	40.2			-
	5	1.6	1.0	93.1	28.4	3.5	31.8	-
	10	1.9	0.9	308.9	64.8	48.7	113.5	38.0
	20	2.0	1.0	87.3	199.1	3.8	202.9	79.8
	50	1.9	0.9	297.8	322.1	1.0	323.1	87.5
2	5						0.0	-
	10	1.5	0.9	326.3	113.0	42.8	155.8	64.5
	20	1.5	0.9	358.0	173.3	146.9	320.2	76.8
	50	1.6	0.9	277.0	240.0	255.4	495.4	83.3
3	5	1.9	1.0	566.0	54.4	2.2	56.6	29.0
	10	2.0	1.0	660.8	150.2	2.0	152.2	73.3
	20	2.0	0.9	227.5	252.6	8.9	261.5	84.1
	50	1.6	0.9	263.6	234.8	5.8	240.6	82.9
4	5	1.6	1.0	1104.0	50.5	1.4	51.8	22.5
	10	2.0	0.8	107.5	175.2	0.0	175.2	77.1
	20	2.1	0.8	418.8	184.3	134.6	318.9	78.2
	50	1.6	0.8	416.2	170.0	135.4	305.4	76.4
5	5					-		-
	10	1.7	1.0	104.8	165.9	-	165.9	75.8
	20	1.3	1.0	198.3	276.8	-	276.8	85.5
	50	1.2	0.9	250.0	294.8	-	294.8	86.4
6	5	3.4	0.8	229.2	49.9	-	49.9	19.5
	10	3.2	0.8	312.4	83.1	-	83.1	51.7
	20	3.2	0.7	343.2	150.1	-	150.1	73.2
	50	3.6	0.8	296.3	272.4	2.3	274.7	85.3
7	5	4.0	0.7	229.4	39.5	-	39.5	-
	10	3.3	0.8	223.6	70.7	-	70.7	43.2
	20	4.2	0.8	253.6	122.7	-	122.7	67.3
	50	3.3	0.8	270.5	233.2	-	233.2	82.8

En la figura **43** se puede observar un comparativo de la eficiencia de inhibición de los compuestos **1**, **2** y **4**, el cual a mayor concentración el valor de la EI aumenta. Estructuralmente se puede notar que a bajas concentraciones (menor de 10 ppm) el compuesto **4** es el mejor inhibidor de corrosión.

Sin embargo, a concentraciones mayores de 20 ppm el mejor compuesto orgánico es el **1**, atribuyéndose a que la el fragmento del sulfóxido no mejora la eficiencia de inhibición.

Finalmente, si comparamos el compuesto **2** y **4** el tener protegido a los dos oxígenos si hay una mejora en la eficiencia de inhibición alrededor del 5%.

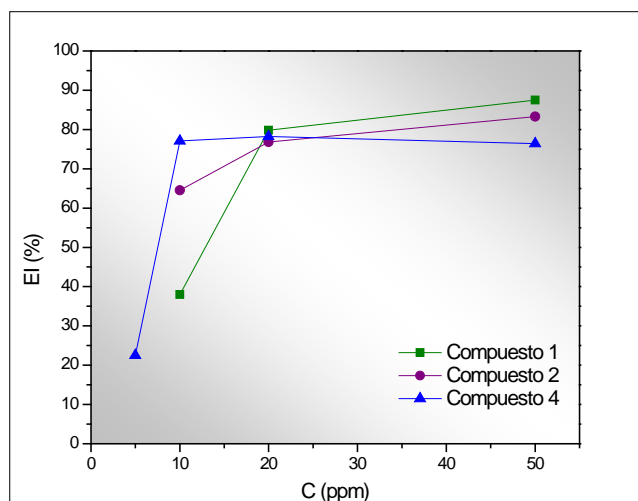


Figura 43. Variación de la eficiencia de inhibición de carbohidratos en función de la concentración en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M.

En la figura **44** se muestra un comparativo de los compuestos 3 y 5, los cuales tienen un epóxido y la única diferencia estructural es la orientación de este. Como se puede observar el compuesto 5 es ligeramente mejor debido a que el epóxido no está ejerciendo un efecto significativo en la adsorción a la superficie del acero.

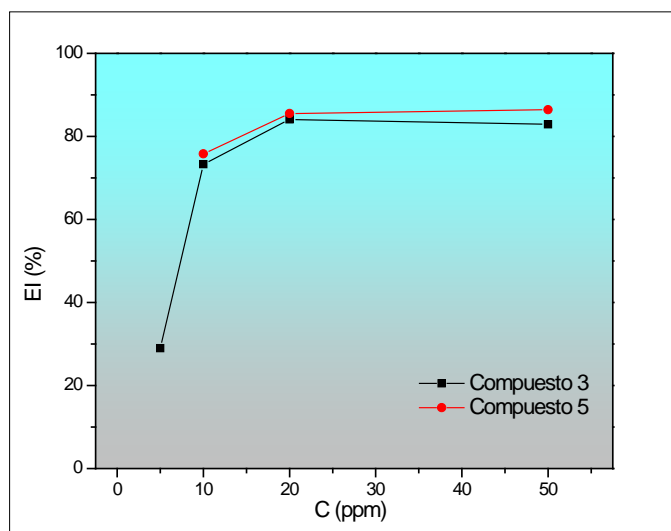


Figura 44. Variación de la eficiencia de inhibición de carbohidratos en función de la concentración en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M.

Finalmente, los compuestos **6** y **7** que tienen el sustituyente propargil se observa un comportamiento similar en el barrido de concentraciones en la figura **44**, siendo mejor el compuesto mono-propargilado.

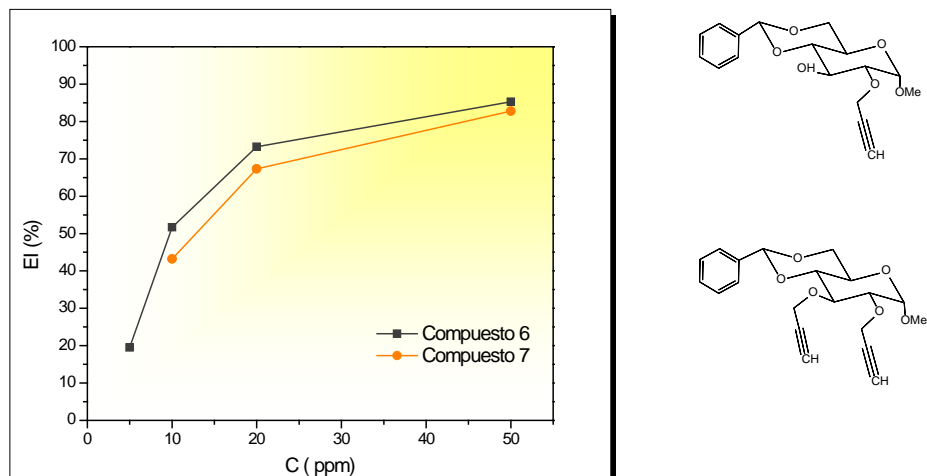


Figura 45. Variación de la eficiencia de inhibición de carbohidratos en función de la concentración en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M.

5.2 Microscopia Electrónica de Barrido

En la Figura **46** se muestran las microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la hidrotalcita y el análisis microestructural y elemental en la Figura **47** se muestra una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido de la hidrotalcita calcinada, como se puede apreciar en esta imagen, se observan cristales bien definidos, su morfología fue similar a la hidrotalcita sin calcinar, así mismo su composición elemental. Los elementos que contiene la arcilla son cobre, aluminio, oxígeno y carbono como se muestra en la Figura **47**.

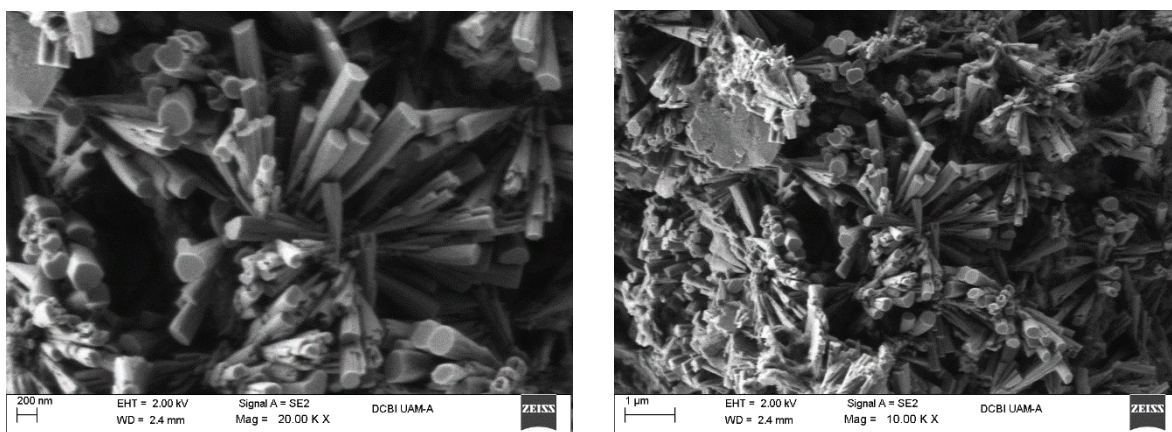


Figura 46. imagen del catalizador hidrotalcita calcinada Cu/Al relación 2:1

Todos los elementos Analizados

Numero de iteraciones = 3

Estándar :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM

Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

Elemento	% Peso	% Atómico
C K	10.96	20.45
O K	43.72	61.25
AL K	4.84	4.02
Cu L	40.48	14.28

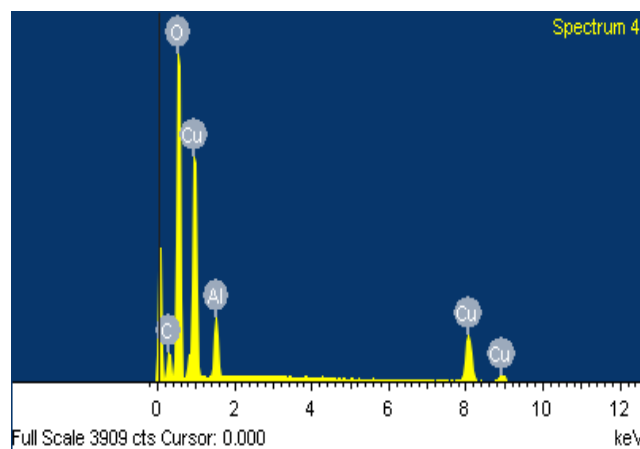


Figura 47. Elementos analizados.

Total 100

Las relaciones de metal Cu / Al fueron casi las mismas que las nominales, lo que indica que el grado de precipitación de las dos especies fue aproximadamente el mismo en las muestras

5.3 Difracción de rayos X (DRX).

Los patrones de XRD de los precipitados secos se muestran en la Figura 48. Se observó una fase bien cristalina correspondiente a la fase monoclinica de la hidrotalcita.

Se encontró que la concentración y el tamaño de los cristalitas de la fase similar a la hidrotalcita disminuían lentamente con el contenido de cobre. La figura también muestra la presencia de una cantidad variable de óxido de cobre.

Por lo tanto, se observa la fase cristalina de tipo hidrotalcita en el precipitado de proporciones atómicas de Cu / Al.

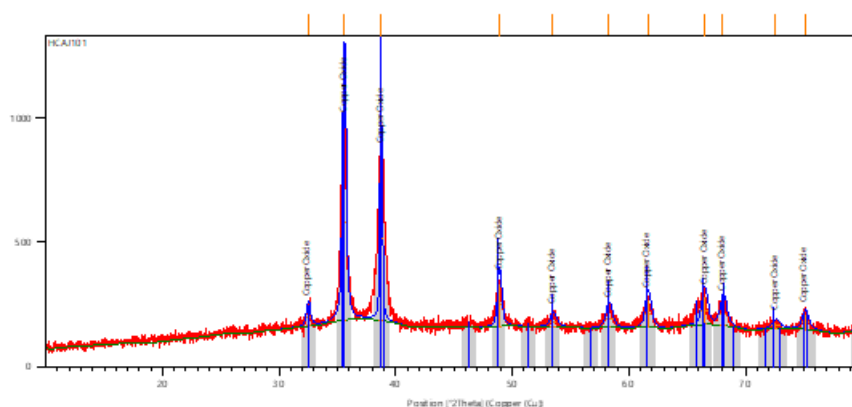


Figura 48. DRX hidrotalcita calcinada Cu/Al

Se aprecia un patrón de ángulos 32.5011, 35.5821, 38.7215 y 48.8873 2θ característicos de la hidrotalcita así como las señales correspondientes al óxido de cobre presente en esta hidrotalcita Cu/Al.

Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflexión total atenuada (ATR).

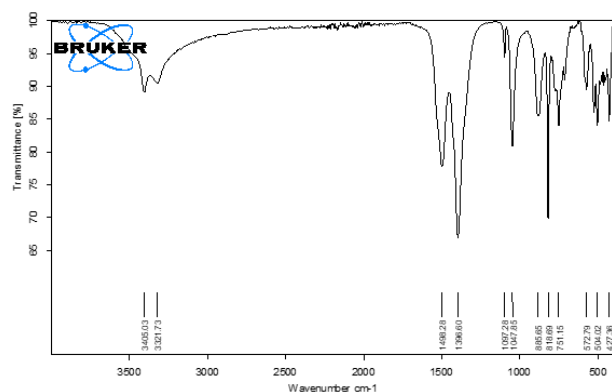


Figura 49. Infrarrojo de la hidrotalcita seca.

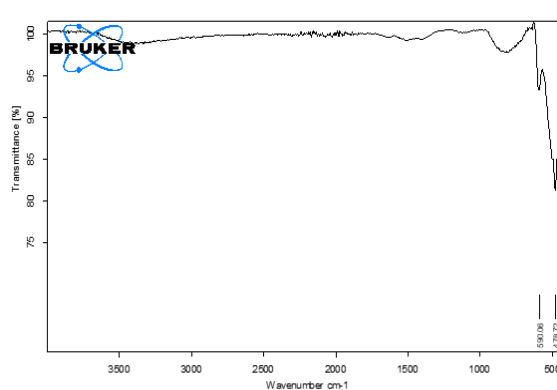


Figura 50. Infrarrojo de hidrotalcita calcinada.

Se puede apreciar en el primer infrarrojo (Figura 49) la banda en 3500 cm^{-1} recíprocos lo que indica la presencia de agua en el material, por lo que corresponde a la hidrotalcita seca y en el segundo infrarrojo (Figura 50) se aprecia la desaparición de dicha banda por lo que se trata de una hidrotalcita seca.

5.4 Caracterización de carbohidratos

Metoxi-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranos.

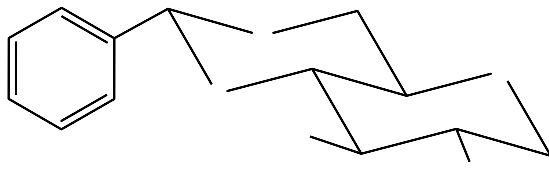


Figura 32. Figura 30. Metoxi-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranos.

Resonancia Magnética Nuclear (400 MHz) ^1H CDCl_3 . (Figura 51)

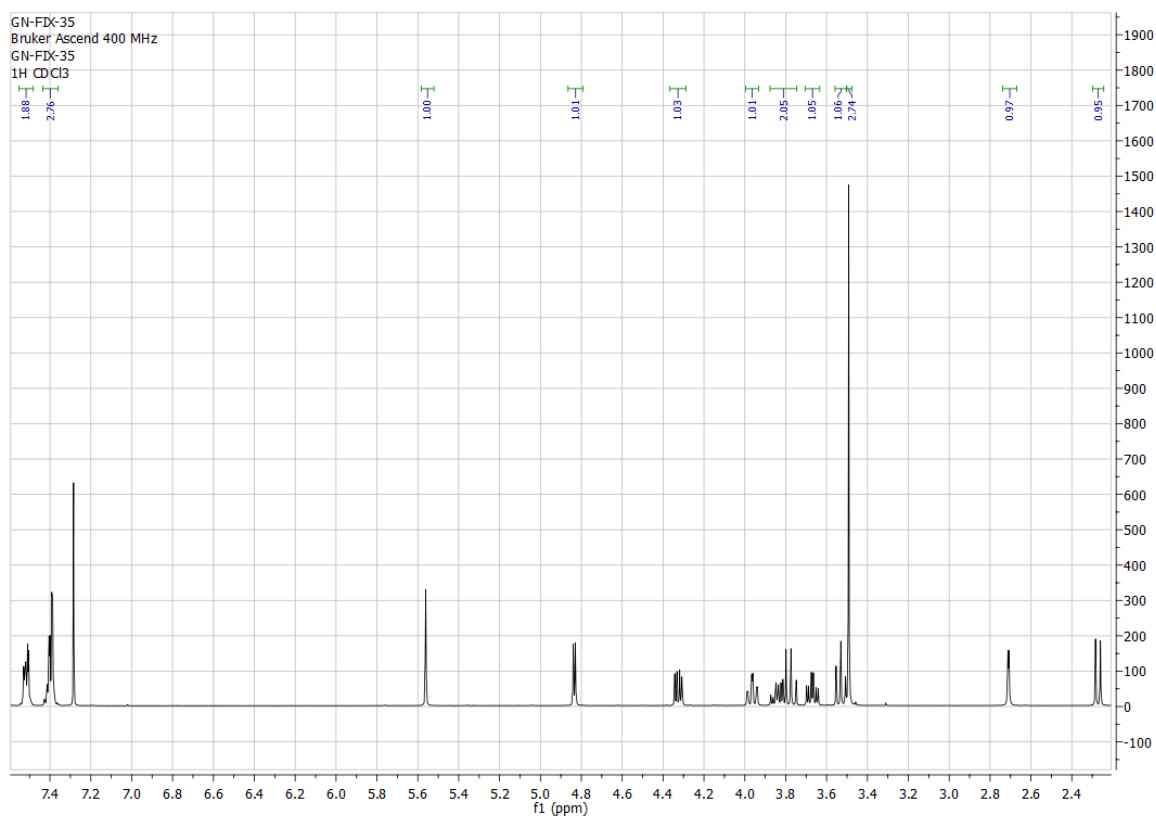


Figura 51. Espectro de resonancia magnética de la Metoxi-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranos.

δ : 2.26 (d, 1H, $J=8\text{Hz}$), 2.71 (d, 1H), 3.49 (s, 3H), 3.51 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 3.64 (td, 1H, $J=8\text{Hz}$), 3.75 (t, 1H, $J=12\text{Hz}$), 3.81 (td, 1H, $J=12\text{Hz}$), 3.94 (td, 1H, $J=8\text{Hz}$), 4.31 (dd, 1H, $J=8\text{Hz}$), 4.83 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$), 5.56 (s, 1H), 7.38 (m, 3H), 7.50 (m, 2H).

Las señales 2.26 ppm a 2.71 ppm corresponden a los protones de los grupos hidroxilos (OH), señal simple en 3.49 ppm corresponde a los tres protones del grupo metilo, la señal doble en 4.83 ppm es correspondiente al protón anomérico, la señal simple en 5.56 ppm corresponde al protón del carbono 1, finalmente las señales múltiples en de 7.38 ppm a 7.50 ppm corresponden al anillo aromático.

Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflexión total atenuada (ATR). (Figura 52)

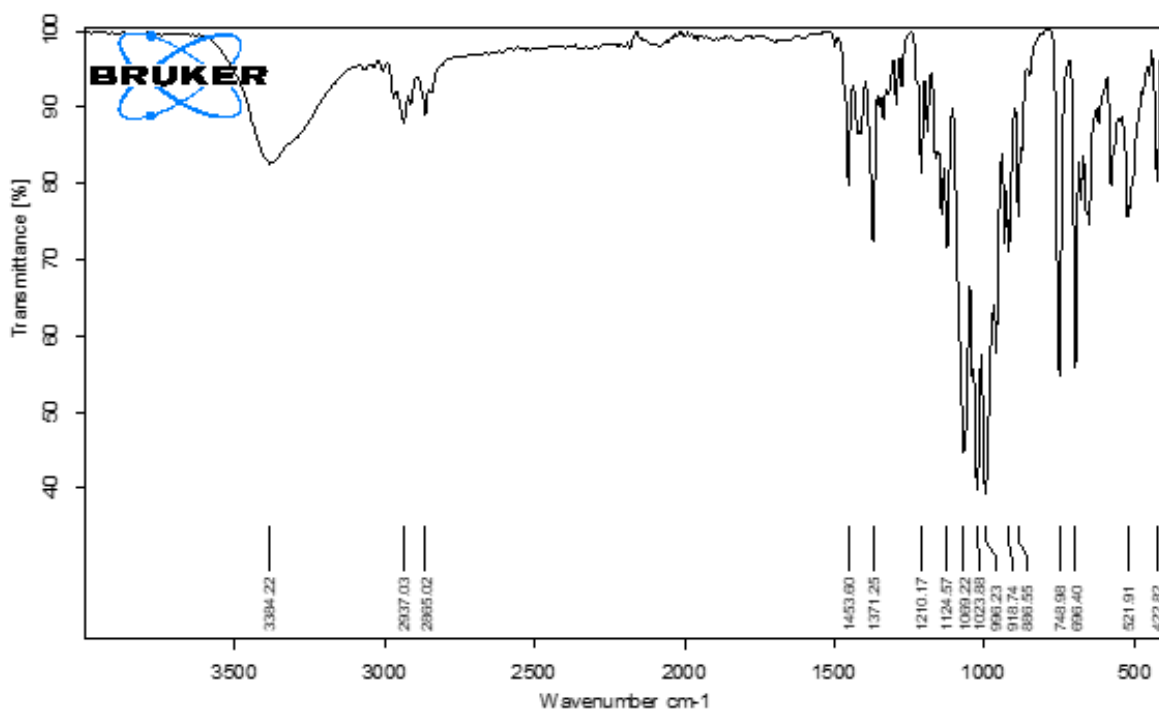


Figura 52. Espectro Infrarrojo de Metoxi-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranos.

IR(KBr) 3334.22 (OH) vibración simétrica, 3038.79, 3066.20 vibración simétrica (aromático), 2937.33, 2955.02 vibración simétrica (CH₃, CH₂) 1453.80 vibración asimétrica (CH₃, CH₂), 918, 750 vibración asimétrica (aromático).

Metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranososa.

Figura 33. Metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranososa.

Resonancia Magnética Nuclear (400 MHz) ^1H CDCl_3 . (Figura 53)

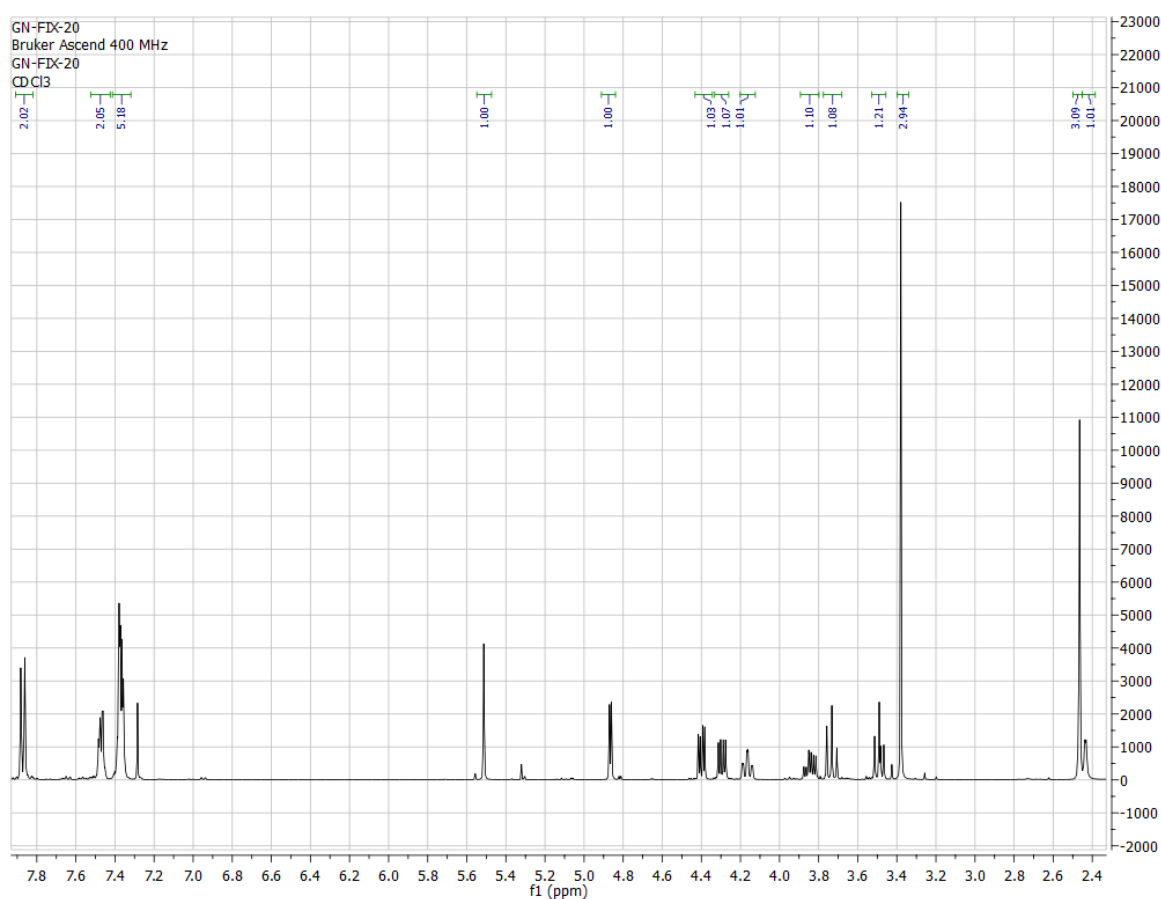


Figura 53. Espectro de resonancia magnética de la Metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranososa.

δ : 2.43 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$), 2.47 (s, 3H), 3.38 (s, 3H), 3.47 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 3.71 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 3.81 (m(td), 1H, $J=12\text{Hz}$), 4.14 (td, 1H, $J=8\text{Hz}$) 4.28 (dd, 1H, $J=8\text{Hz}$) 4.38 (dd 1H,

J=12Hz), 4.86 (d, 1H, J=4Hz), 5.51 (s, 1H), 7.36 (m, 5H), 7.46 (m, 2H). 7.86 (d, 2H, J=8Hz).

Señal simple en 2.43 ppm corresponde al protón del grupo hidroxilo (OH), señal simple en 3.38 ppm corresponde a los 3 protones del grupo metilo pertenecientes al grupo tosilo, señal simple en 3.47 ppm corresponde a 3 protones del grupo metilo en el carbono 15, señal doble en 4.86 ppm corresponde al protón del carbono anomérico, señal simple en 5.51 ppm corresponde al protón del carbono 1, señales múltiples de 7.46 a 7.86 ppm corresponde a los 9 protones aromáticos de los grupos fenilo.

Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflexión total atenuada (ATR). (Figura 54)

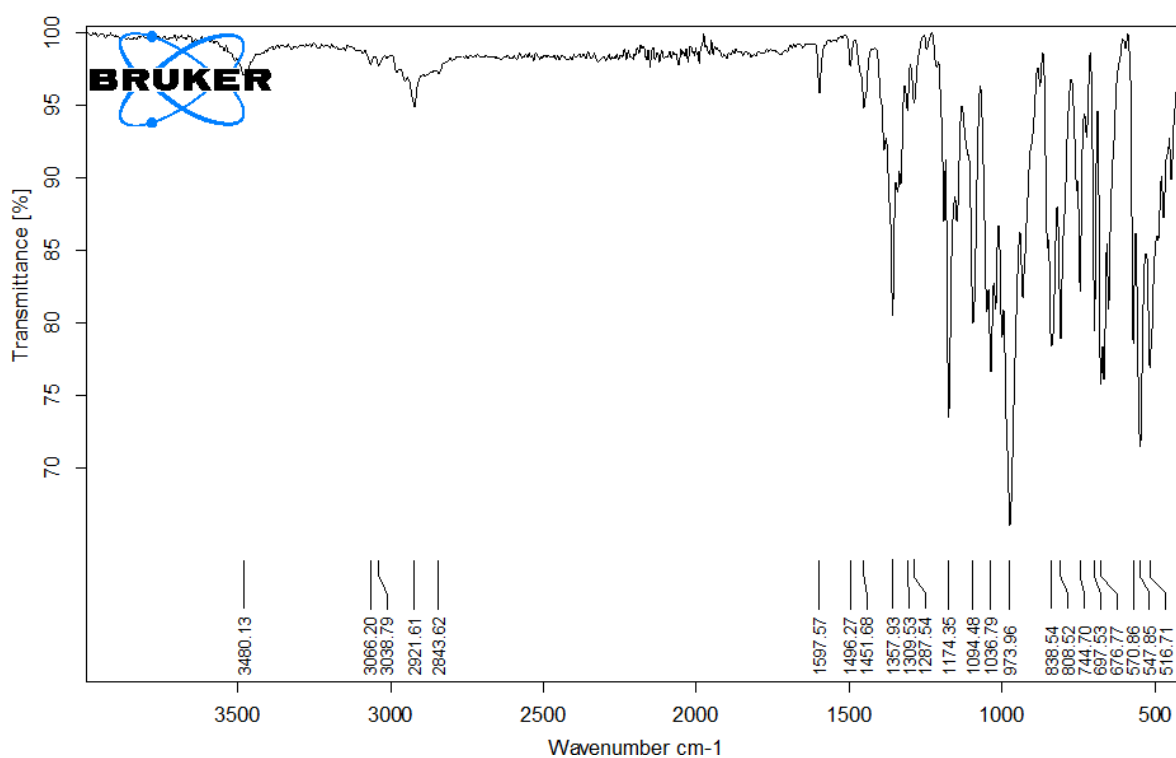


Figura 54. Espectro Infrarrojo de Metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranos.

IR(KBr) 3480.13 (OH) vibración simétrica, 3038.79 vibración simétrica, 3066.20 vibración simétrica, (aromático), 2961.21 vibración simétrica, 2843.62 vibración simétrica (CH_3 , CH_2), 1451.68 vibración asimétrica (CH_3 , CH_2), 1358 vibración simétrica ($\text{S}=\text{O}$), 676.77 vibración asimétrica, 697.53 vibración asimétrica (aromático).

Metil 4,6-O-benciliden-2,3-di-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranososa.

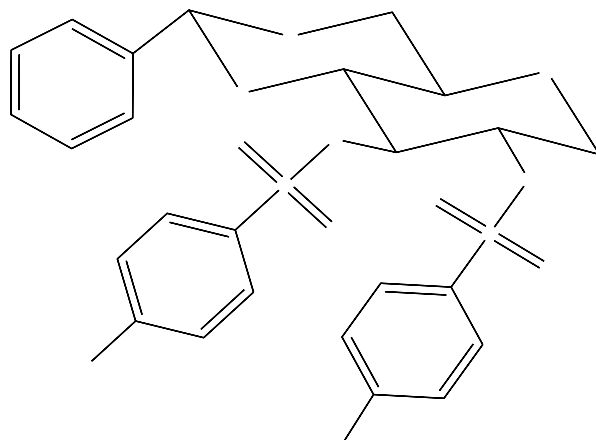


Figura 34. Metil 4,6-O-benciliden-2,3-di-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranososa.

Resonancia Magnética Nuclear (400 MHz) ^1H CDCl_3 . (Figura 55)

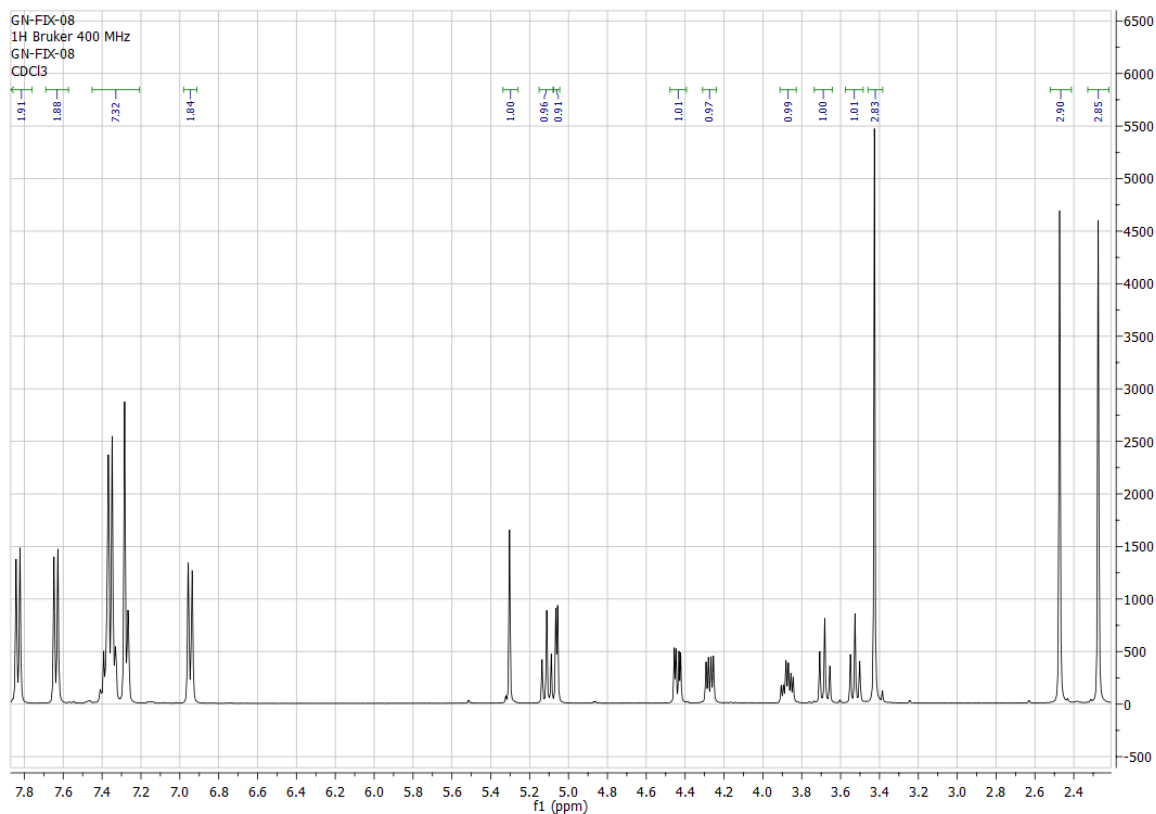


Figura 55. Espectro de resonancia magnética de la Metil 4,6-O-benciliden-2,3-di-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranososa.

δ : 2.27 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.50 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 3.66 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 3.84 (td, 1H, $J=8\text{Hz}$), 4.25 (dd, 1H, $J=12\text{Hz}$) 4.42 (dd, 1H, $J=12\text{Hz}$) 5.06 (d 1H, $J=8\text{Hz}$), 5.09 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 5.3 (s, 1H), 6.94 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$), 7.27 (m, 7H). 7.63 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$), 7.82 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$).

Señal simple en 2.27 ppm corresponde a los 3 protones del metilo en el carbono 25, señal simple en 2.47 ppm corresponde a los 3 protones del metilo en el carbono 36, señal simple en 3.43 ppm corresponde a los 3 protones del metilo en el carbono 17, señal doble 5.06 ppm corresponde al protón del carbono anomérico, señal simple en 5.3 ppm corresponde a 1 protón del carbono 1, finalmente las señales múltiples de 6.94 ppm a 7.82 ppm corresponde a los 13 protones aromáticos de los grupos fenilo.

Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflexión total atenuada (ATR). (Figura 56)

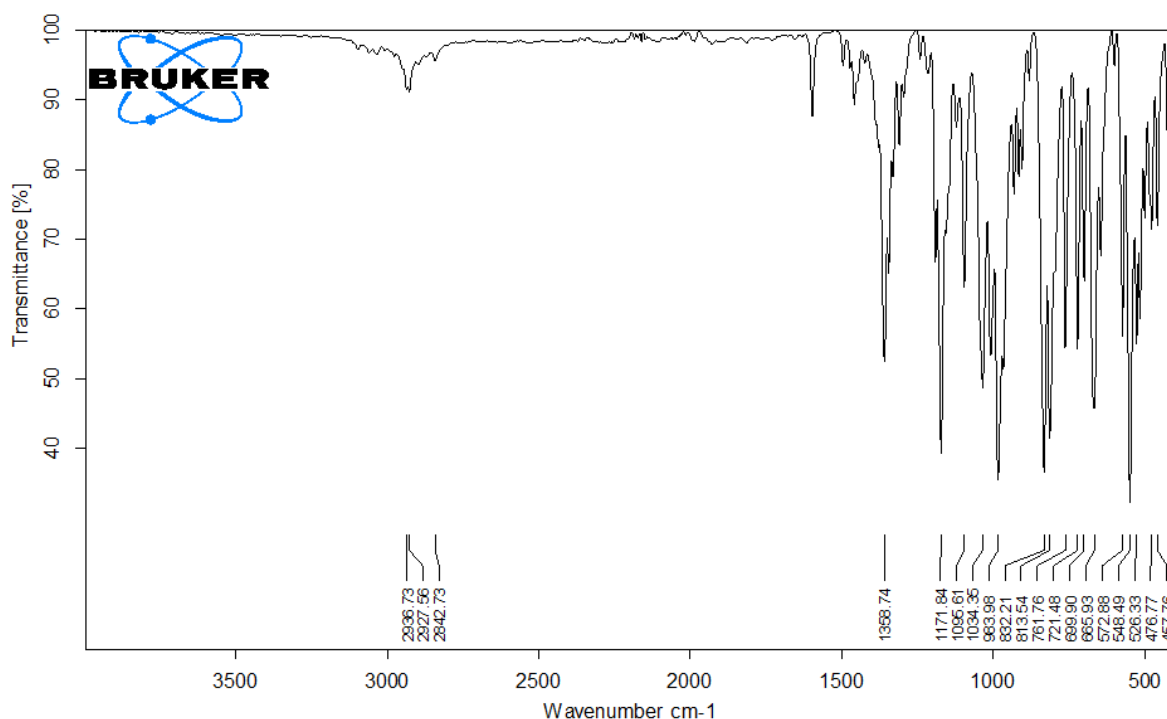


Figura 56. Espectro Infrarrojo de Metil 4,6-O-benciliden-2,3-di-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranos.

IR(KBr). 3000, 3100 vibración simétrica (aromáticos), 2936.73, 2927.56, 2842.73 vibración simétrica (CH_3 , CH_2), 1445, 1475 vibración asimétrica (CH_3 , CH_2), 699.90, 665.93 vibración asimétrica (aromáticos), 721.48 vibración asimétrica (CH_2).

Metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-allopiranosa.

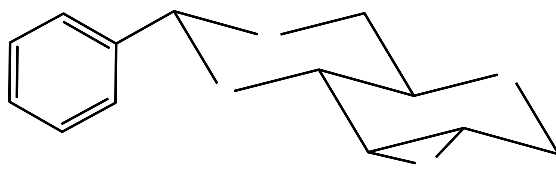


Figura 35. Metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-allopiranosa.

Resonancia Magnética Nuclear (400 MHz) ^1H CDCl_3 . (Figura 57)

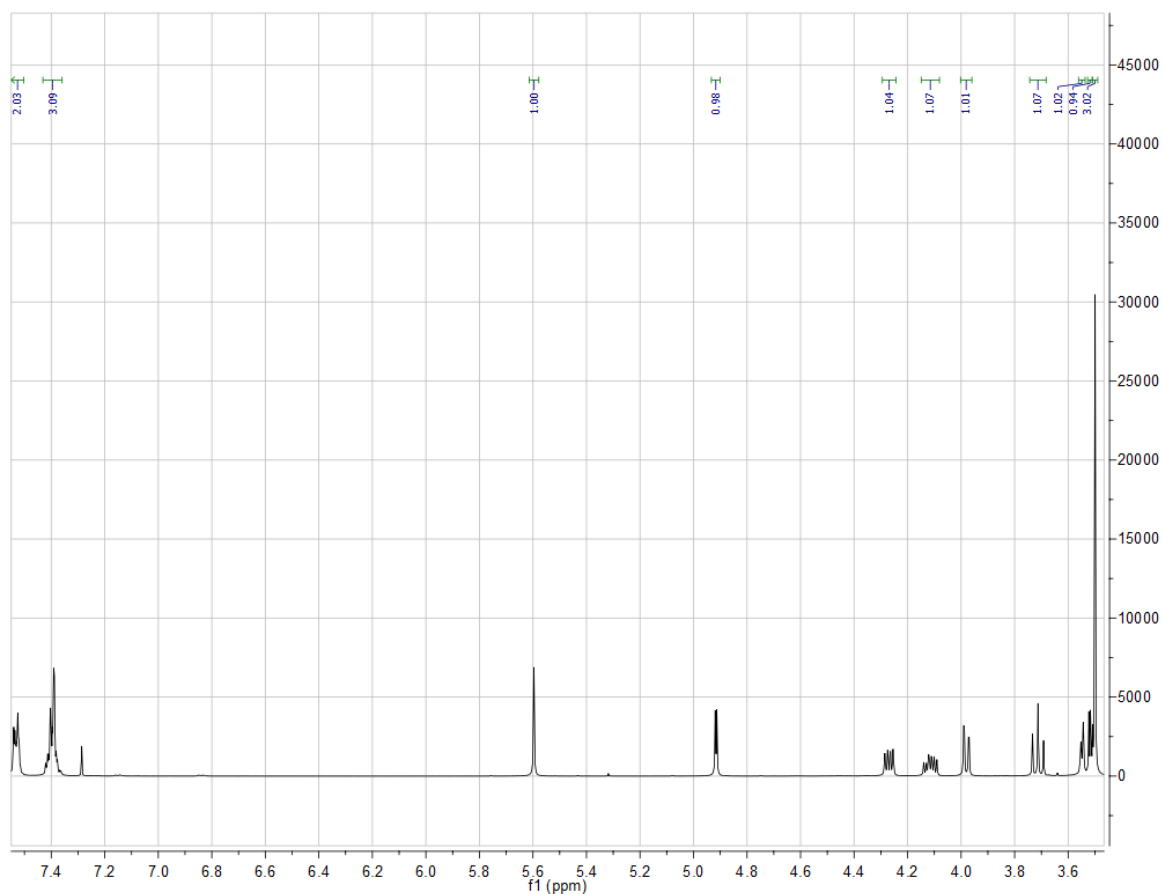


Figura 57. Espectro de resonancia magnética de la Metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-allopiranosa.

δ : 3.50 (s, 3H), 3.51 (m, 1H), 3.54 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$), 3.69 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 3.97 (dd, 1H, $J=8\text{Hz}$), 4.09 (td, 1H, $J=8\text{Hz}$), 4.25 (dd, 1H, $J=8\text{Hz}$), 4.91 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$), 5.60 (s, 1H), 7.38 (m, 3H), 7.52 (m, 2H).

Señal simple en 3.50 ppm corresponde a los 3 protones del grupo metilo, señal doble en 4.91 ppm corresponde al protón del carbono anomérico, señal simple en 5.60 ppm corresponde al protón del carbono 1, señales múltiples de 7.38 a 7.52 ppm corresponden a los 5 protones aromáticos del grupo fenilo.

Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflexión total atenuada (ATR). (Figura 58)

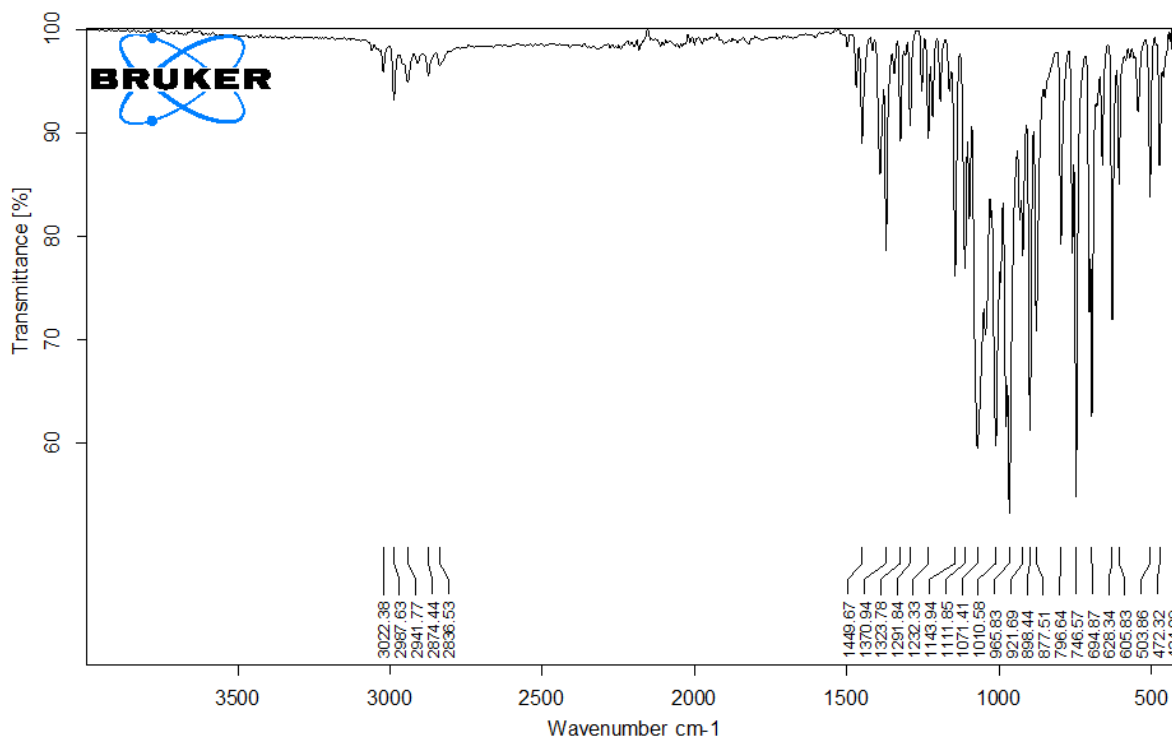


Figura 58. Espectro Infrarrojo de Metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-allopiranososa.

IR(KBr). 3022 vibración simétrica (aromáticos), 2836, 2874, 2941, 2987 vibración simétrica (CH_3 , CH_2), 1449 vibración asimétrica (CH_3 , CH_2), 699.90, 694.8, 746.57, 796.64, 877.51, 898.44 vibración asimétrica (aromáticos).

Metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-manopiranosas.

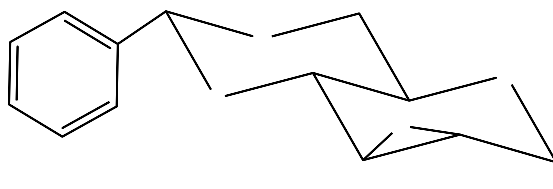


Figura 36. Metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-manopiranosas.

Resonancia Magnética Nuclear (400 MHz) ^1H CDCl_3 . (Figura 59)

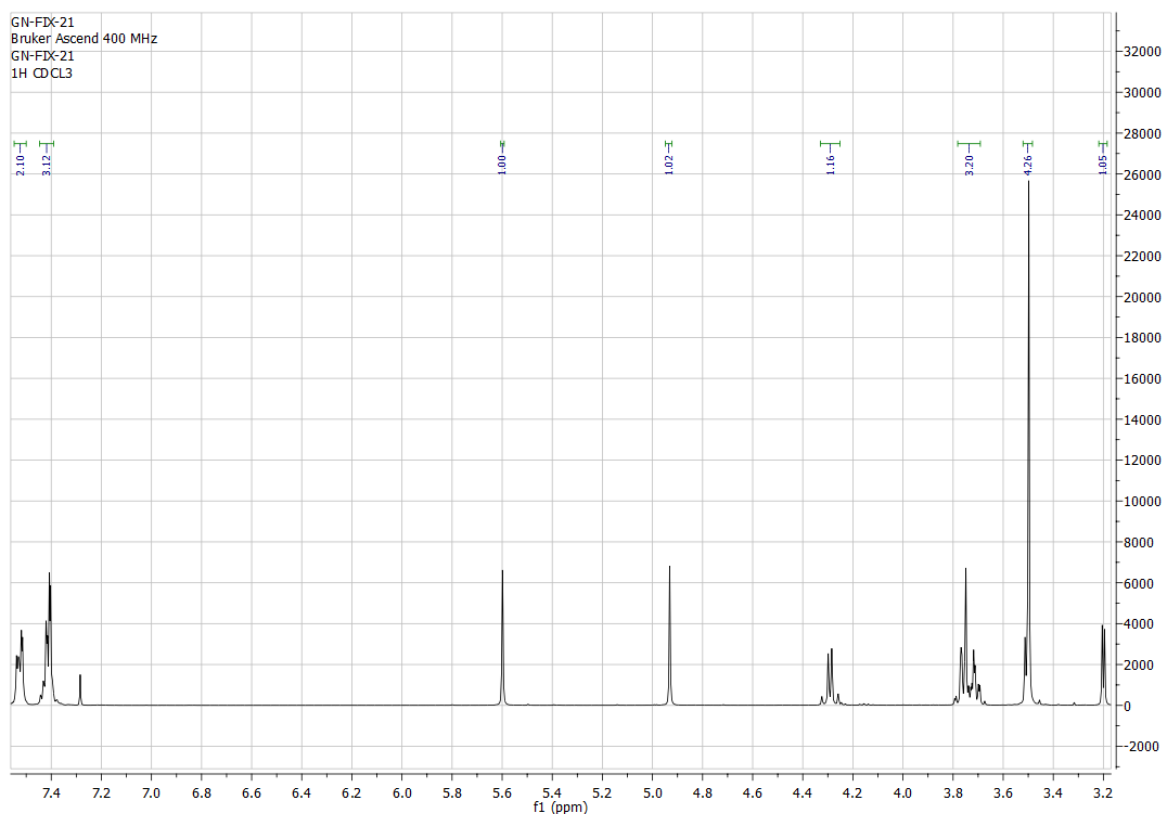


Figura 59. Espectro de resonancia magnética de la Metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-manopiranosas.

δ : 3.20 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$), 3.50 (s, 3H), 3.51 (s, 1H), 3.69 (m, 3H), 4.26 (dd, 1H, $J=16\text{Hz}$), 4.93 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 7.40 (m, 3H), 7.51 (m, 2H).

Señal simple en 3.50 ppm corresponde a los 3 protones del grupo metilo, señal simple en 4.93 corresponde al protón del carbono anomérico, señal simple en 5.60 corresponde al protón del carbono 1, señales múltiples de 7.40 a 7.51 ppm correspondientes a los 5 protones aromáticos del grupo fenilo.

Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflexión total atenuada (ATR). (Figura 60)

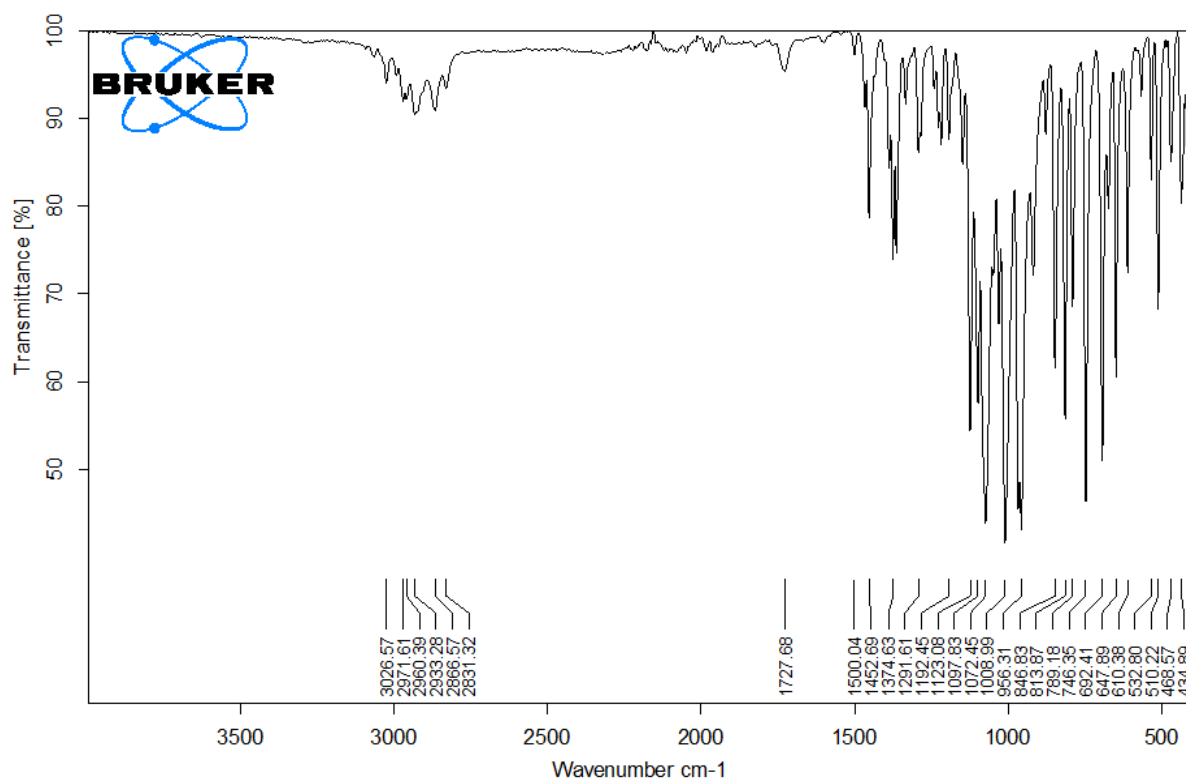


Figura 60. Espectro Infrarrojo de Metil 2,3-anhidro-4,6-O-benciliden- α -D-manopiranos.

IR(KBr). 2831.32, 2866.57, 2933.28, 2960.39, 2971.61 vibraciones simétricas (CH₃, CH₂), 3026.57 vibración simétrica (aromáticos), 1500.04, 1510.02 vibraciones asimétricas (aromático), 1452.69 vibraciones asimétricas (CH₃, CH₂).

6-metoxi-2-fenil-7-(prop-2-yn-1-iloxi)hexahidropirano[3,2-d][1,3]dioxin-8-ol.

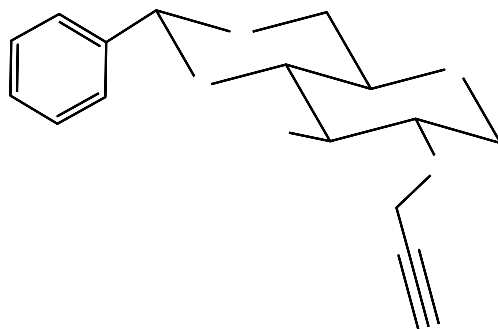


Figura 37. 6-metoxi-2-fenil-7-(prop-2-yn-1-iloxi)hexahidropirano[3,2-d][1,3]dioxin-8-ol.

Resonancia Magnética Nuclear (400 MHz) ^1H CDCl_3 . (Figura 61)

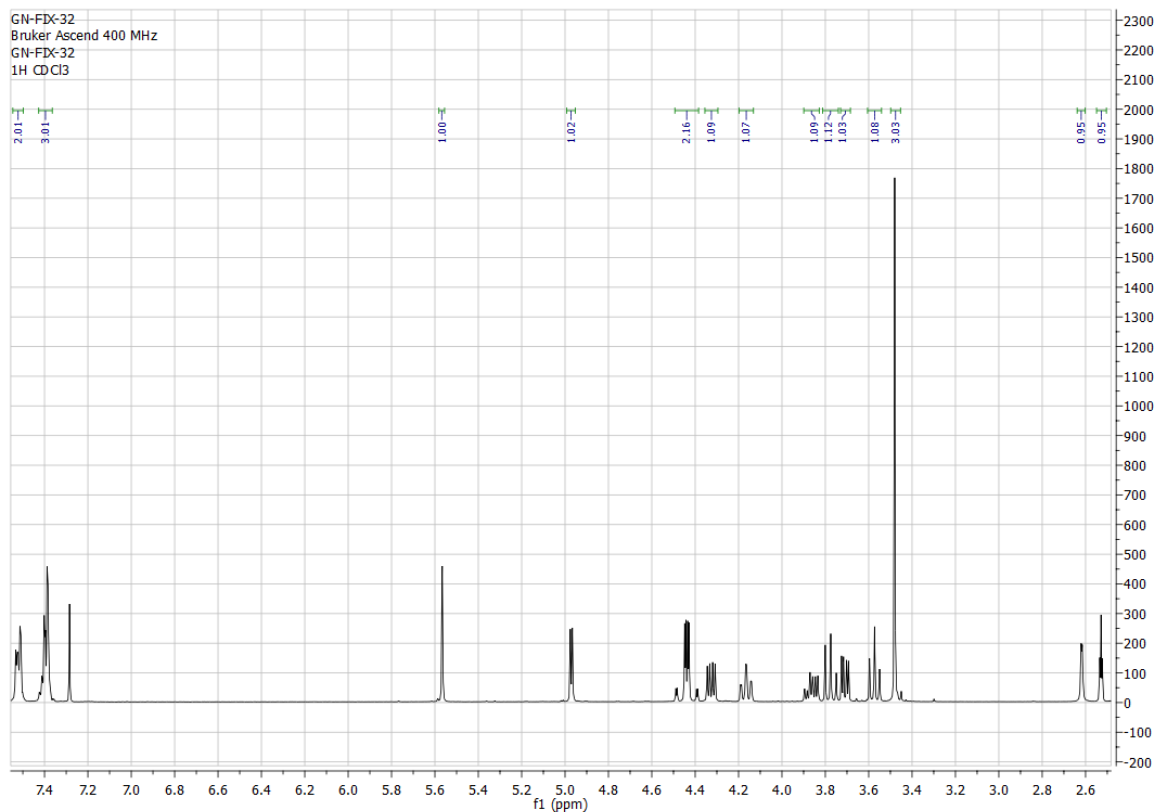


Figura 61. Espectro de resonancia magnética de la 6-metoxi-2-fenil-7-(prop-2-yn-1-iloxi)hexahidropirano[3,2-d][1,3]dioxin-8-ol.

δ : 2.52 (t, 1H, $J=4\text{Hz}$), 2.62 (d, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.55 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 3.69 (dd, 1H, $J=12\text{Hz}$), 3.75 (t, 1H, $J=12\text{Hz}$), 3.83 (td, 1H, $J=8\text{Hz}$), 4.14 td, 1H, $J=12\text{Hz}$), 4.31 (dd, 1H,

$J=8\text{Hz}$), 4.39 (m, 2H, $J=16\text{Hz}$), 4.97 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$), 5.57 (s, 1H), 7.38 (m, 3H), 7.51 (m, 2H).

Señal triple en 2.52 ppm corresponde al protón del alquino terminal en el carbono 22, señal doble en 2.62 ppm corresponde al protón del grupo hidroxilo (OH), señal simple en 3.48 ppm corresponde a los 3 protones del grupo metilo, señal doble en 4.97 ppm corresponde al protón del carbono anomérico, señal simple en 5.57 ppm corresponde al protón del carbono 1, señales múltiples de 7.38 a 7.51 ppm corresponde a los protones aromáticos del grupo fenilo.

Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflexión total atenuada (ATR). (Figura 62)

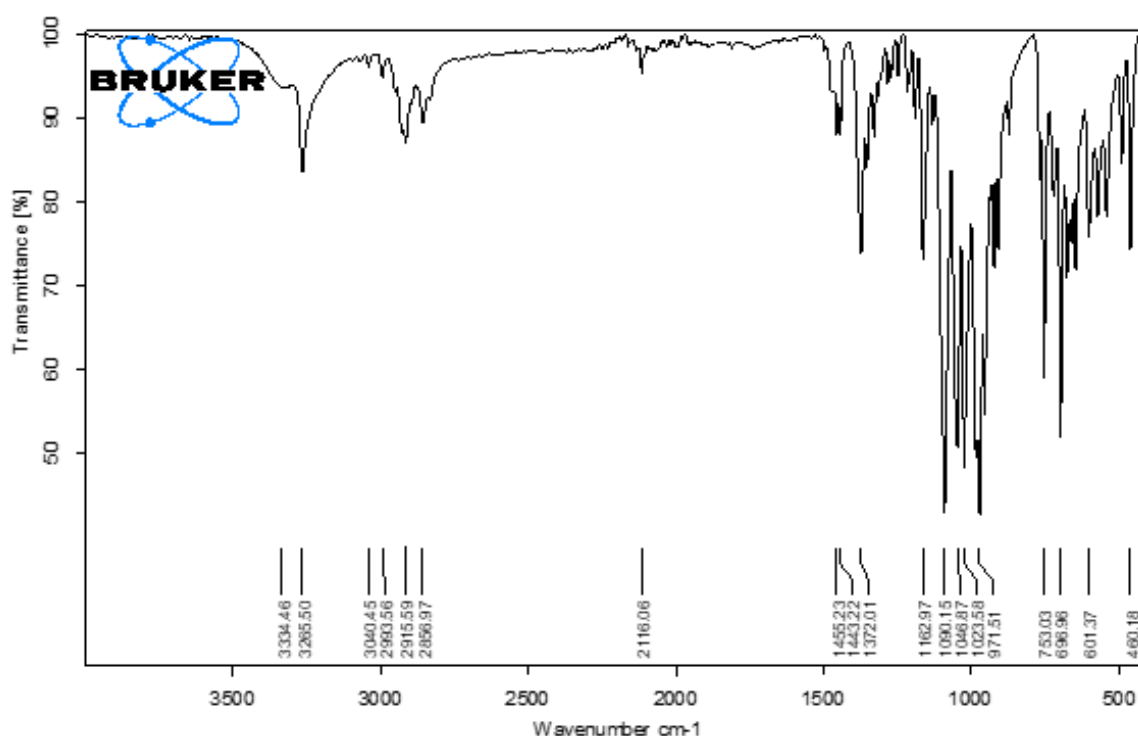


Figura 62. Espectro Infrarrojo de 6-metoxi-2-fenil-7-(prop-2-yn-1-iloxi)hexahidropirano[3,2-d][1,3]dioxin-8-ol.

IR(KBr). 3334.46 vibración simétrica (OH) 3265.50 vibración asimétrica, 2993.56, 2915.59, 2858.97 vibraciones simétricas (CH_3 , CH_2), 1455.23, 1443.22, 1372.01 vibraciones asimétricas (CH_3 , CH_2), 3040.45 vibración simétrica (aromático), 2116.06 vibración simétrica (Alquino), 696.98, 753.03 vibraciones asimétricas (aromático).

6-metoxi-2-fenil-7,8-bis (prop-2-yn-1-iloxi) hexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxina.

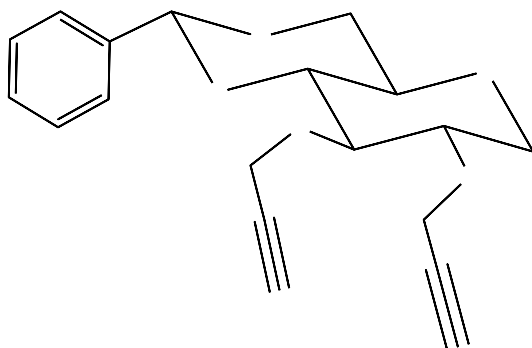


Figura 38. 6-metoxi-2-fenil-7,8-bis (prop-2-yn-1-iloxi) hexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxina.

Resonancia Magnética Nuclear (400 MHz) ^1H CDCl_3 . (Figura 63)

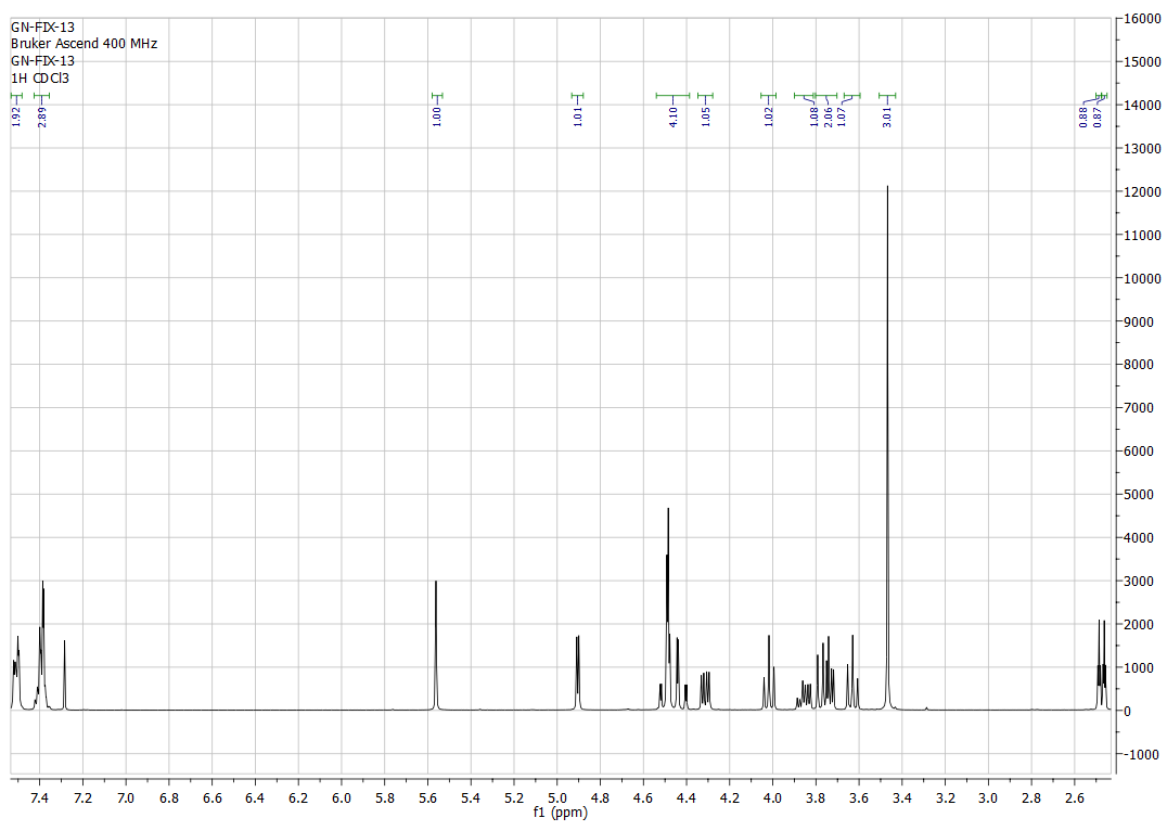


Figura 63. Espectro de resonancia magnética de la 6-metoxi-2-fenil-7,8-bis (prop-2-yn-1-iloxi) hexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxina.

δ : 2.46 (t, 1H, $J=4\text{Hz}$), 2.48 (t, 1H, $J=4\text{Hz}$), 3.47 (s, 3H), 3.61 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 3.72 (t, 1H, $J=4\text{Hz}$), 3.75 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 3.83 (td, 1H, $J=8\text{Hz}$), 3.99 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 4.30 (dd, 1H, $J=8\text{Hz}$), 4.40 (m, 4H), 4.90 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$), 5.56 (s, 1H), 7.38 (m, 3H), 7.50 (m, 2H).

Dos señales triples de 2.46 a 2.48 ppm correspondientes a los 2 protones del alquino terminal en el carbono 25 y 22, señal simple en 3.47 ppm correspondiente a los 3 protones del grupo metilo, señal doble en 4.90 ppm correspondiente al protón del carbono anomérico, señal simple en 5.56 ppm correspondiente al protón del carbono 1 y finalmente señales múltiples de 7.38 a 7.50 ppm correspondientes a los 5 protones aromáticos del grupo fenilo.

Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflexión total atenuada (ATR). (Figura 64)

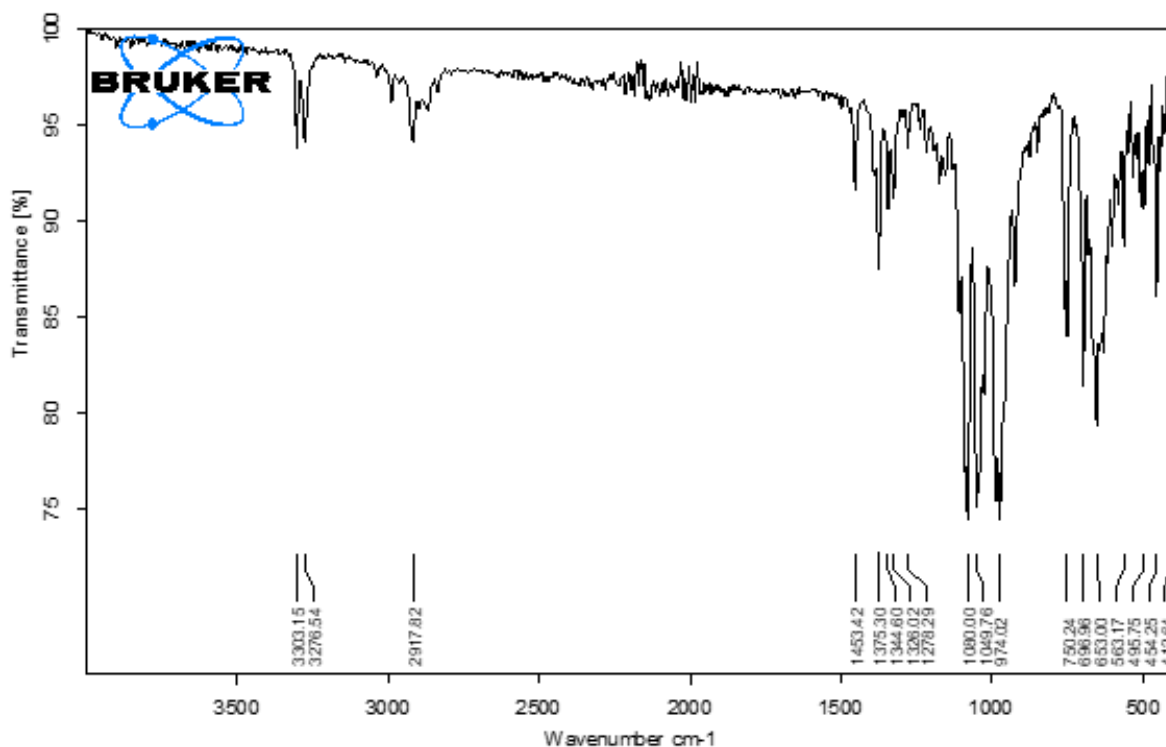


Figura 64. Espectro Infrarrojo de 6-metoxi-2-fenil-7,8-bis (prop-2-yn-1-iloxi) hexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxina.

IR(KBr).3333.15, 3276.54 vibraciones simétricas (aromático), 2993.56, 2917.82, 2915.59 vibraciones simétricas (CH₃, CH₂), 1455.23, 1453.42 vibraciones asimétricas (CH₃, CH₂), 750.24 vibración asimétrica (aromático).

7-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-6-metoxi-2-fenilhexahidropirano[3,2-d][1,3] dioxin-8-ol.

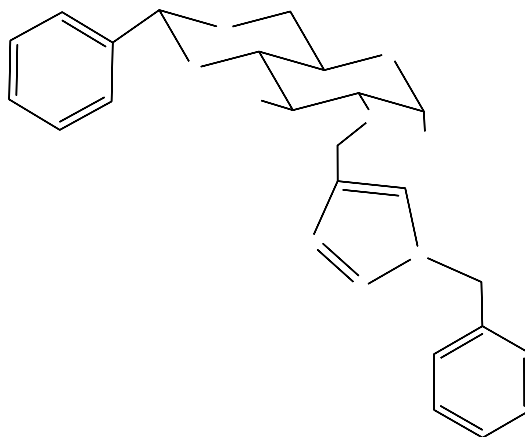


Figura 39. 7-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-6-metoxi-2-fenilhexahidropirano[3,2-d][1,3] dioxin-8-ol.

Resonancia Magnética Nuclear (400 MHz) ^1H CDCl_3 . (Figura 65)

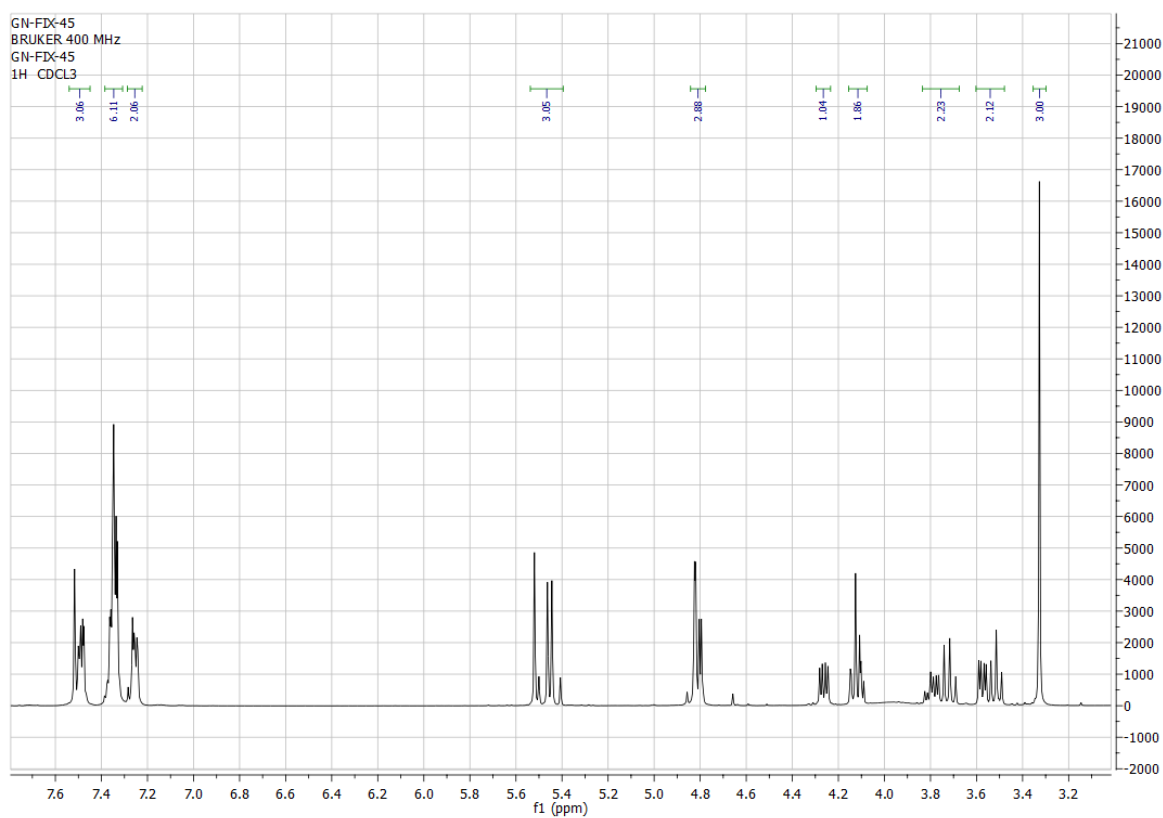


Figura 65. Espectro de resonancia magnética de la 7-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-6-metoxi-2-fenilhexahidropirano[3,2-d][1,3] dioxin-8-ol.

δ : 3.33 (s, 3H), 3.49 (t, 1H, J=8Hz), 3.56 (dd, 1H, J=8Hz), 3.69 (t, 1H, J=8Hz), 3.76 (td, 1H, J=8Hz), 4.09 (m, 2H), 4.25 (dd, 1H, J=8Hz), 4.79 (m, 3H), 5.41 (m, 3H), 7.24 (m, 2H), 7.33 (m, 6H), 7.48 (m, 3H).

Señal simple en 3.33 ppm correspondiente a los 3 protones del grupo metilo, señales múltiples en 4.79 ppm correspondientes a 2 protones secundarios y a 1 protón localizado en el carbono anomérico, señal simple en 5.41 correspondientes al protón localizado el carbono 1 y otros dos carbonos secundarios, finalmente señales múltiples de 7.24 a 7.48 ppm correspondiente a los 11 protones aromáticos 10 de los dos grupos fenilo y 1 del grupo triazol.

Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflexión total atenuada (ATR). (Figura 66)

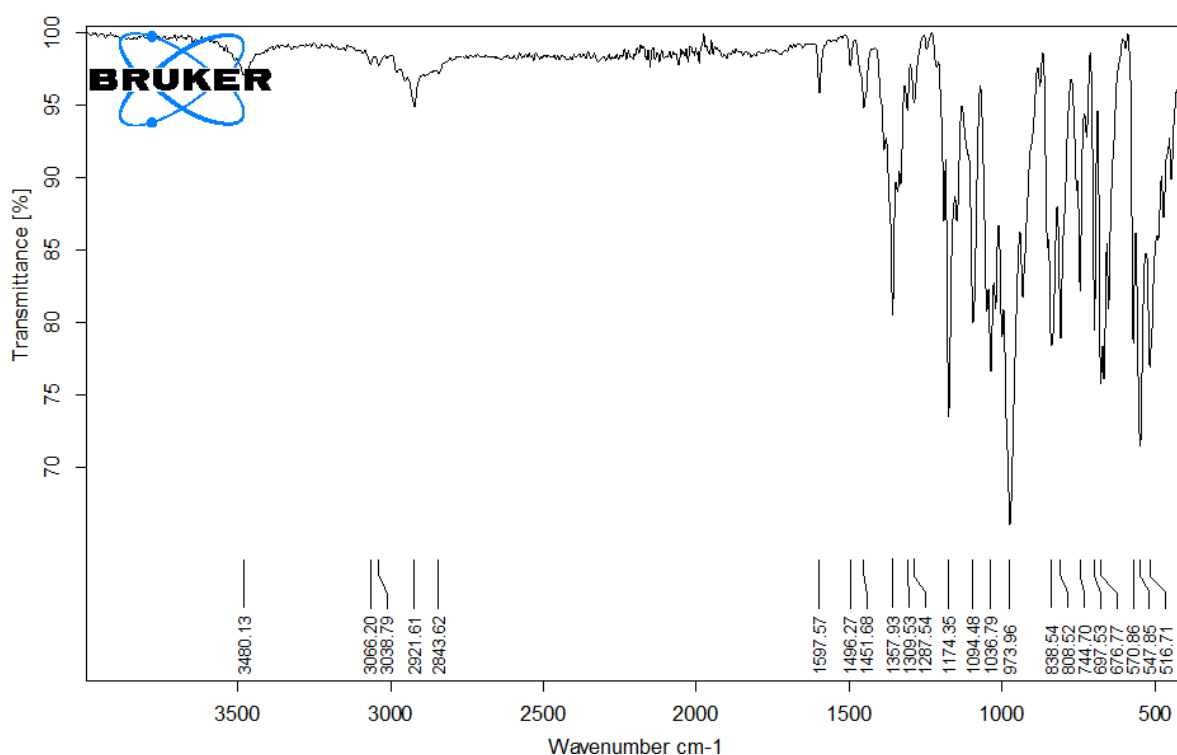


Figura 66. Espectro Infrarrojo de 7-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-6-metoxi-2-fenilhexahidropirano[3,2-d][1,3] dioxin-8-ol.

IR(KBr) 3480.13 vibración simétrica (OH), 3038.79, 3066.20 vibraciones simétricas (aromático), 2961.21, 2843.62 vibraciones simétricas (CH₃, CH₂), 1451.68 vibración asimétrica (CH₃, CH₂), 676.77, 697.53 vibraciones asimétricas (aromático).

6-metoxi-2-fenilhexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxin-7,8-diil-bis (oxi) -bis (metileno) -bis (1-bencil-1H-1,2,3 -triazol).

Figura 40. 6-metoxi-2-fenilhexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxin-7,8-diil-bis (oxi) -bis (metileno) -bis (1-bencil-1H-1,2,3 -triazol).

Resonancia Magnética Nuclear (400 MHz) ^1H CDCl_3 . (Figura 67)

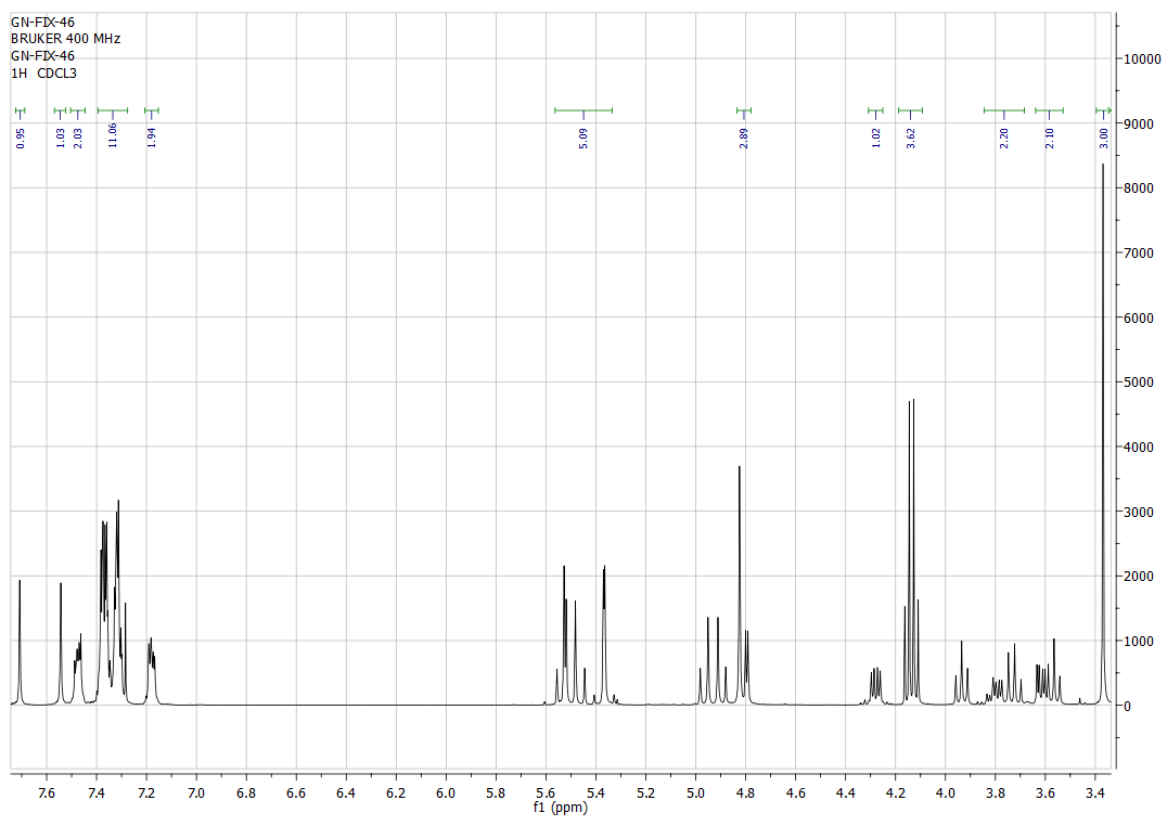


Figura 67. Espectro de resonancia magnética de la 6-metoxi-2-fenilhexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxin-7,8-diil-bis (oxi) -bis (metileno) -bis (1-bencil-1H-1,2,3 -triazol).

δ : 3.37 (s, 3H), 3.54 (t, 1H, J=8Hz), 3.60 (dd, 1H, J=8Hz), 3.70 (t, 1H, J=8Hz), 3.77 (td, 1H, J=12Hz), 4.11 (dd, 3H, J=12Hz), 4.26 (dd, 1H, J=12Hz), 4.79 (m, 3H), 5.36 (m, 5H), 7.17 (m, 2H), 7.30 (m, 11H), 7.46 (m, 2H), 7.54 (s, 1H), 7.71 (s, 1H).

Señal simple en 3.37 ppm correspondiente a los 3 protones del grupo metilo, señal simple en 4.81 ppm correspondiente al protón del carbono anomérico, señales múltiples de 7.17 a 7.71 ppm correspondiente a los 17 protones aromáticos 15 protones de los grupos fenilo y 2 protones 1 de cada grupo triazol.

Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflexión total atenuada (ATR). (Figura 68)

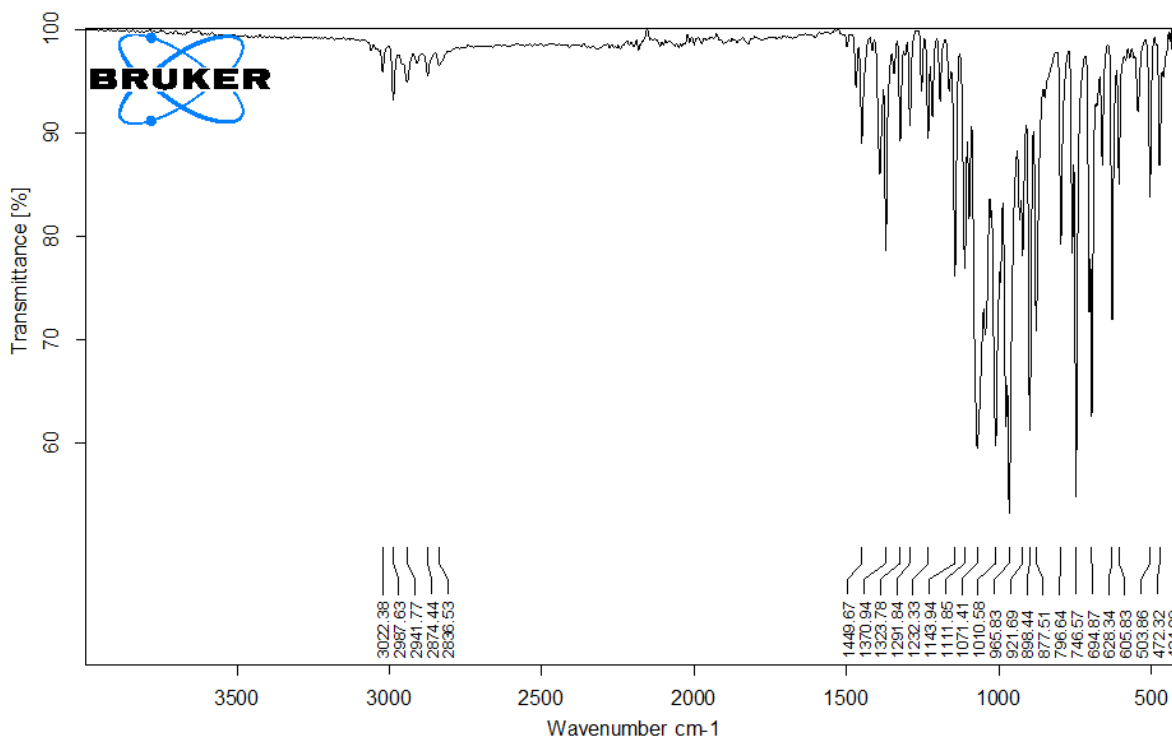


Figura 68. Espectro Infrarrojo de 6-metoxi-2-fenilhexahidropirano [3,2-d] [1,3] dioxin-7,8-diil-bis (oxi) -bis (metileno) -bis (1-bencil-1H-1,2,3 -triazol).

IR(KBr). 3022 vibración simétrica (aromáticos), 2836, 2874, 2941, 2987 vibraciones simétricas (CH₃, CH₂), 1449 vibración asimétrica (CH₃, CH₂), 699.90, 694.8, 746.57, 898.44 vibraciones asimétricas (aromáticos).

6. Conclusiones.

Los materiales del tipo hidróxidos laminares son buenos catalizadores en la síntesis de compuestos carbohidratos-triazol, debido a su rápida síntesis y economía en los precursores para su elaboración. Los compuestos del tipo carbohidrato-triazol tienen una excelente aplicación tanto practica como biológica, ya que se ha evaluado su actividad biológica principalmente como desparasitantes o antiácidos, así como su aplicación como inhibidores de la corrosión debido a su alta complejidad estructural, conteniendo gran número de grupos funcionales, enlaces, anillos etc.

Esta aplicación en la rama industrial ayuda en gran medida a mejorar el tiempo de vida media de los aceros utilizados en la industria petroquímica principalmente y como consecuencia tiene un ahorro económico y energético por dicha implementación. A demás por el hecho de ser carbohidratos, su síntesis y degradación es altamente amigable con el medio ambiente por lo que su aplicación práctica no tendría consecuencias altamente repercusivas para el medio donde se implementaran, por lo dicho anteriormente la síntesis y aplicación de dichos productos es altamente atractiva en el sector industrial como en el farmacéutico.

Los carbohidratos, así como los carbohidratos-triazol demostraron tener una actividad bifuncional e decir poseen actividad biológica y al mismo tiempo como inhibidores de la corrosión, de la misma manera se pudo demostrar experimentalmente que el hecho de poseer una mayor cantidad de grupos funcionales no implica que el producto evaluado vaya a ser un mejor inhibidor que otro, y quiere decir que las características de inhibición recaen en el carbohidrato de la α -D-glucopiranososa y no de los sustituyentes que esta posee como se ve en la figura 69.

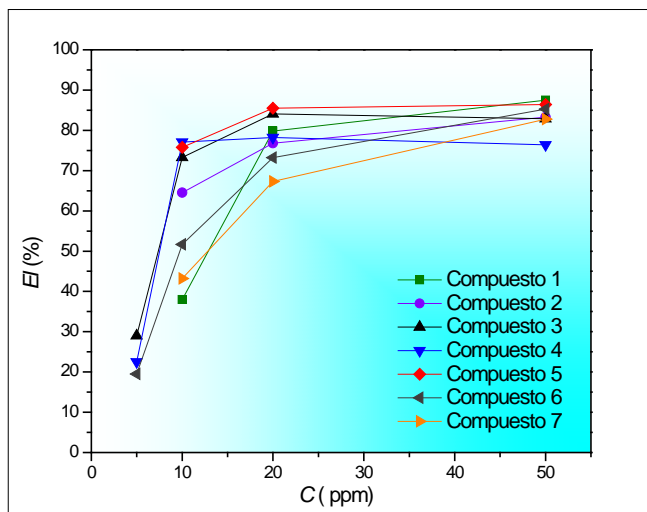


Figura 69. Variación de la eficiencia de inhibición de carbohidratos en función de la concentración en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M.

7. Anexo.

Durante un período de cinco meses se realizó una estancia de investigación en el Laboratorio Profesor Bao Nguyen de la Universidad de Leeds, Inglaterra, donde se establecieron las condiciones de operación óptimas para la recuperación de metales de alto valor agregado, principalmente paladio, los cuales fueron utilizados como catalizadores en reacciones de acoplamiento tipo Sonogashira.

7.1 Antecedentes

7.1.1 Reacciones de acoplamiento C-C.

Una reacción de acoplamiento, es una reacción orgánica en la que dos fragmentos de hidrocarburos se unen formando un nuevo enlace químico para formar una sola molécula, con la ayuda de un catalizador. Representan un tipo de reacciones muy importante en síntesis orgánica pues permiten crear enlaces carbono-carbono o carbono-heteroátomo [54].

El principio del acoplamiento cruzado catalizado por paladio es que dos moléculas son unidas al paladio a través de la formación de enlaces carbono-metal. En el siguiente paso,

estos átomos de carbono se unen entre sí y permiten la formación de un nuevo enlace simple carbono-carbono (figura 70) [55].

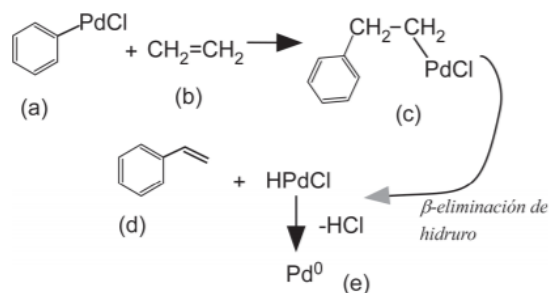


Figura 70. Reacción de acoplamiento C-C.

7.1.2 Catalizadores.

El catalizador metálico más usado es el paladio, pero algunos procesos a menudo usan níquel y cobre. Un catalizador común es el tetraquis(trifenilfosfina)paladio cero.

Las reacciones catalizadas por paladio tienen varias ventajas, incluyendo la tolerancia al grupo funcional, y la baja sensibilidad de los compuestos de organopaladio hacia el agua y el aire haciendo este catalizador muy idóneo [56].

7.1.3 Uso industrial.

Las reacciones de acoplamiento C-C, catalizadas por metales de transición suponen una de las metodologías más empleadas en la química orgánica moderna, hasta el punto de convertirse en herramienta indispensable para el químico orgánico sintético (Figura 71). En los últimos años, su aplicación en la síntesis de fármacos o productos con potencial actividad biológica, nuevos materiales y compuestos de elevado valor añadido es muy habitual.

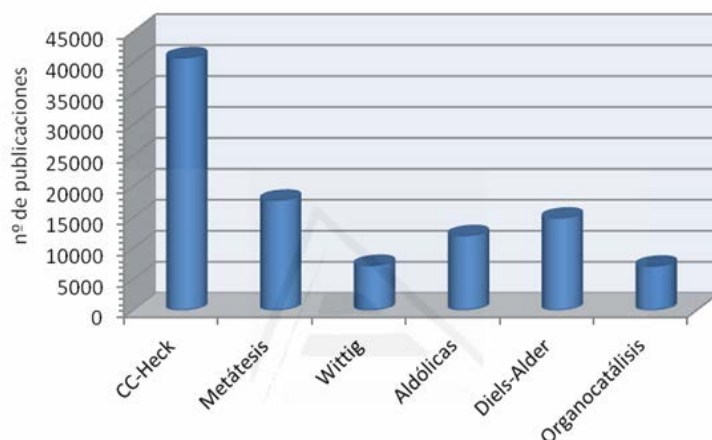
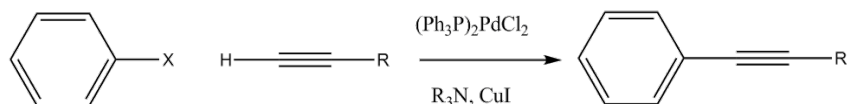


Figura 71. Reacciones más empleadas a nivel industrial del año 2000 al 2014.

7.1.4 Reacción Sonogashira

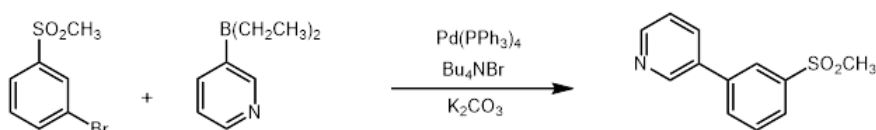
En química orgánica la reacción de Sonogashira es el acoplamiento de acetilenos terminales (aquellos que tienen al menos un H) con haluros de arilo o vinilo (Esquema) [57].



Esquema 4. Reacción Sonogashira.

7.1.5 Reacción Suzuki.

La reacción de Suzuki es una reacción orgánica, clasificada como una reacción de acoplamiento, donde los compañeros de acoplamiento son un ácido borónico y un organohaluro catalizado por un complejo de paladio cero (esquema) [58].



Esquema 5. Reacción Suzuki.

7.2 Estancia de Investigación en la Universidad de Leeds.

7.2.1 Objetivo.

El objetivo del trabajo a desarrollar durante la estancia de investigación en la universidad de Leeds fue establecer las condiciones de operación de un reactor electroquímico de placas paralelas empleado en la recuperación del catalizador paladio.

7.2.2 Resultados.

Se establecieron las condiciones óptimas en el uso de potencial, velocidad de corriente (flujo), y tipo de electrodos en el uso de un reactor electroquímico de flujo continuo, esto con la finalidad de recuperar los catalizadores empleados dentro de las reacciones de

acoplamiento tipo Sonogashira y Suzuki, las cuales tienen como principal prioridad la recuperación del paladio empleado como catalizador.

Se modelaron soluciones orgánicas con la finalidad de simular las condiciones clásicas en las que operaría el reactor electroquímico, con los disolventes orgánicos convencionales empleados en estas reacciones de acoplamiento.

Soluciones modelo.

Cu-etanol (acetato de cobre/ trifenilfosfina/etanol), **Pd-Acetonitrilo** (acetato de paladio/trifenilfosfina/acetonitrilo), **Pd-etanol** (acetato de paladio/trifenilfosfina/etanol) y **Pd-acetato de etilo** (acetato de paladio/trifenilfosfina/acetato de etilo).

Electrodos.

Los electrodos convencionalmente empleados en este tipo de reacciones están hechos de cobre, por ello la cantidad de potencial que estos pueden resistir sin sufrir daño alguno es limitado es por ello que se emplearon además de estos, electrodos de Acero inoxidable ya que estos pueden soportar un incremento en el potencial mayor al de los electrodos de cobre.

Uso y condiciones del reactor de flujo electroquímico.

En todas las operaciones, el uso y las condiciones del reactor de flujo electroquímico fue el mismo.

Velocidad de flujo 0.75 ml / min.

Tiempo de residencia de 15 minutos cada 5 mililitros, en condiciones de flujo continuo los resultados considerados fueron posteriores a los 30 minutos de uso, debido a que el reactor tiene que alcanzar su volumen máximo de operación para que este sea óptimo.

El Potencial utilizado fue de 3 voltios cuando se utilizan electrodos de cobre, el uso de un potencial mayor a este implica daño físico en los electrodos. Potencial de 3 a 5 voltios en el uso de los electrodos de acero inoxidable.

La concentración de las soluciones fueron medidas a la entrada y a la salida del reactor usando espectroscopía de absorción atómica para determinar cuáles beneficiaban más el proceso de recuperación.

Las condiciones de operación óptimas en la recuperación de paladio en una reacción de Suzuki se observan en la tabla 4.

Tabla 5. Parámetros de Recuperación de Paladio.

Electrodos de cobre 3 volts 0.75 ml/min (Suzuki Reaction)					
Entrada	Volumen (ml)	Corriente (mA)	Tiempo de residencia (min)	Concentración de Pd (ppm)	
1	5	2.9	15	Original	4.107
2	10	5.14-5.79	15	60 min	2.292
3	15	7.74-8.41	15	75 min	2.209
4	20	7-6.40	15	90 min	2.208
5	25	6.83-7.60	15	105 min	2.16
6	30	6.59-6.03	15	Restos	2.369
7	35	5.98-5.72	15	Cuconcentration(ppm)	
8	40	6.14-5.60	15	Original	4.466
				60 min	2.28
				75 min	1.89
				90 min	1.62
				105 min	1.415
				Restos	1.22



Figura 72. Electrodo de cobre impregnado de Pd.

Se puede observar una recuperación evidente en los electrodos de Cobre, además de una disminución en la concentración de Pd con respecto a la concentración inicial y a la concentración en la salida del reactor que va 4.01 ppm a 2.16 ppm en la concentración final usando electrodos de cobre a un potencial de 3 voltios y a una velocidad de flujo de 0.75 ml/min.

7.2.3 Conclusiones.

Se establecieron las condiciones óptimas para operar el reactor electroquímico de flujo continuo con el que se trabajó, todas las variables para su buen funcionamiento quedaron claramente definidas estas son flujo, tiempo de residencia, disolvente, potencial, electrodos de trabajo, por lo que se cumplió con el objetivo de este trabajo.

8. Bibliografía.

- [1] Lesly Patricia Tejeda Benítez, Pedro Javier Meza Castellar, Edgar David Altamiranda Percy, María Bravo José Berrocal Bravo, Uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión, (2014), 155-164.
- [2] Nasarullah Zulfareen, Kulanthi Kannan, Thiruvengadam Venugopal, Effect of metahhnol extract of prosopis juliflora on mild steel corrosion in 1M HCL, Chem. Techn., 10, (2016), 116-123.
- [3] Alberto Fraccarollo, Maurizio Cossi, Leonardo Marchese. DFT simulation of Mg/Al hydrotalcite with different intercalated anions: Periodic structure and solvating effects on the iodide/triiodide redox couple. Chem. Phys. Lett., (2010), 274–278.
- [4] Javier Pérez-Ramírez, Sonia Abelló, and Niek M. van der Pers. Memory Effect of Activated Mg–Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction. Chem Eur, (2007), 870 – 878.
- [5] Guillermo Negrón, Nahí Guerra, Leticia Lomas, Rubén Gaviño, Jorge Cárdenas, Calcined Mg-Al Hydrotalcites Catalyst in the Regioselective Synthesis of Silylated Vicinal Azidohydrines, Arkivoc, 11, (2003), 179-184.
- [6] Jorge Cárdenas, José Antonio Morales-Serna, Ericka Sánchez, Rubén Gaviño, Leticia Lomas, Nahí Guerra, Guillermo Negrón. The First Example of Macrolactonization of Hydroxy Acids Catalized by Calcined Mg–Al Hydrotalcite, Arkivoc, 6, (2005), 428-435.
- [7] José Antonio Morales-Serna, Ericka Sánchez, Ricardo Velázquez, Jorge Bernal, Eréndira García-Ríos, Rubén Gaviño, Guillermo Negrón-Silva, Jorge Cárdenas, Highly efficient macrolactonization of hydroxy acids using benzotriazole esters: Synthesis of Sansalvamide A. Org. & Biomol. Chem., 8, (2010), 4940-4948.
- [8] José Antonio Morales-Serna, Miguel Ángel Jaime-Vasconcelos, Eréndira García-Ríos, Alejandro Cruz, Deyanira Angeles-Beltrán, Leticia Lomas-Romero, Guillermo Enrique Negrón-Silva and Jorge Cárdenas, Efficient Activity of Magnesium/Aluminium Hydrotalcite in the Synthesis of Amides, RSC Adv., 3, (2013), 23046-23050.
- [9] Deysi Y. Cruz-Gonzalez, Rodrigo González-Olvera, Deyanira Angeles-Beltrán, Guillermo E. Negrón-Silva, Rosa Santillán, The Activity of Mg/Al reconstructed Hydrotalcites in the Microwave-Assisted Synthesis of 2-Mercaptobenzimidazole and its Alkylated Derivatives, Synthesis, 45, (2013), 3281–3287.

- [10] R. González-Olvera, C. I. Urquiza-Castro, G. E. Negrón-Silva, D. Angeles-Beltrán, L. Lomas-Romero, A. Gutiérrez-Carrillo, V. H. Lara, R. Santillan, J. A. Morales-Serna, Cu-Al mixed oxide catalysts for the azide-alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol-water, *RSC Adv.*, 6, (2016), 63660- 63666.
- [11] Gustavo Pablo Romanello, Diego Manuel Ruiz, Gustavo Antonio Pasquale, *Química de la Biomasa y los Biocombustibles*, 1, (2016), 48-78.
- [12] Beatriz Rendon Aguilar, Silvia Rebollar Domínguez, Javier Caballero Nieto, Miguel Angel Martinez Alfaro, Estudio sobre la relación entre seres humanos y plantas en los albores del siglo XXI, 1, (2001), 189-287.
- [13] Lynn Marquilis, Dorion Sagan, El proceso de nutrición en las plantas, 11, (2016), 242-256.
- [14] Paula Yurkanis Bruice. Prentice Hall, *Organic Chemistry*, Fourth Edition, (2014), 53-86
- [15] Sandip G. Agalave, Suleman R. Maujan, Vandana S. Pore, Click Chemistry: 1,2,3-Triazoles as Pharmacophores, *Chem. Asian J.*, 6, (2011), 2696–2718.
- [16] Kolb, H. C., Finn, M. G., Sharpless, K. B, *Angew. Chem*, 40, (2001), 63-78.
- [17] Huisgen, R. *Angew. Chem. Int.*, 2, (1963), 633.
- [18] Tornøe, C. W., Christensen, C., Meldal M. J., Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides, *Org. Chem.*, 41, (2002), 2596.
- [19] Feldman, A. K., Colasson, B.; Fokin, V. V. One-Pot Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles from In Situ Generated Azides, *Org. Lett.*, 6, (2004), 4223.
- [20] Skoog, Holler, Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5ª Edición, Editorial Mc Graw Hill, (2001), 221.
- [21] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Mouscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, 1985-IUPAC, 57, (2005).
- [22] A. de la Hoz, Á. Díaz-O. A. Moreno, *Chem. Soc.*, 42, (2013), 4977.
- [23] NRF-001-PEMEX-2007 Tubería para acero de recolección y transportación de hidrocarburos.

- [24] ASTM G-1 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, (1999), 1-7.
- [25] ASTM E-370 Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Products.
- [26] ISO 6892 "Metallic materials – Tensile Testing".
- [27] Adrián Enrique Monroy Madrid, La tecnología de la Soldadura Industrial: Su papel en el diseño de uniones soldadas para tubería de conducción de hidrocarburos API 5L por el proceso SAW, COMIMSA, junio (2010).
- [28] G. Van Boven, W. Chen, R. Rogger, The role of residual stress in neutral pH stress corrosion cracking of pipeline Steels, Pitting and Cracking Occurrence, (2006).
- [29] T. Gladman, The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels, 1, The Institute of Materials, Londres, Reino Unido, (1997), 185-211.
- [30] B. Vargas-Arista, A. Albiter, C. Angeles-Chavez, J.M. Hallen, Metall. Mater. Trans. 37 (2006), 2683-2690.
- [31] Esteban M. García Ochoa, José Luis Trejo Rosales, Estudio Electroquímico de una molécula orgánica como inhibidor de corrosión del acero al carbono en un medio ácido, (2006), 2-10.
- [32] A. B. Shein, A. V. Denisova, Choice of Effective Corrosion Inhibitors for Acid Treatment of Wells Perm State University, Bukireva, 15, (2004), 1-5.
- [33] M. Özcan, I. Dehri, M. Erbil, Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild Steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure, Surf. Sci., 3, (2004), 155-164.
- [34] Rosario Francia Samuel, Yácono Llanos Juan Carlos, Corrosión, su tradición y alcances, 6, (2003), 51-63.
- [35] Rosales, A., Cardozo, J., Prácticas de laboratorio de estabilidad de materiales, (2003).
- [36] Ulises Piratoba Morales, Enrique Vera López, Cesar Ortiz Otálora, Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica, (2009), 2-17.
- [37] http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm, Notas de Aplicación de Gamry Instruments, USA, (2005).

- [38] Orozco, R., Corrosión de aleaciones utilizadas en platos separadores de celdas de combustible de carbonatos fundidos, (2001).
- [39] <http://chemistry.huji.ac.il/>, apuntes de la página WEB oficial del Instituto de Química de Jerusalén.
- [40] Hernández, M. A., Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de una aleación Al-Zn- In en función de la concentración de NaCl, (2001).
- [41] Juan Genesca Llongueras, Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, (2002).
- [42] Saavedra, J. J., Estudio de la corrosión por métodos electroquímicos de acero estructural 1010 causada por una mezcla de microorganismos anaerobios, (1998).
- [43] Graver, R., Moreland, P.J., A literature review of polarization resistance constant (B) values for the measurement of corrosion rate, (1985).
- [44] <http://www.corrosion-doctors.org/>:
- [45] González Fernández J., Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas. Consejo Superior de las Investigaciones Científicas, (1989).
- [46] Juan Mendoza Flores, Ruben Duran Romero, Joan Genescá Llongueras, Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión, (2010), 3-4.
- [47] Reynaud Morales Adriana G., Martínez Gómez Lorenzo, Chacón Nava José, Martínez Villafine Alberto, Efecto de la imidazolina láurica hidroxietil en la inhibición de la corrosión de Acero API-5L-X52 en salmueras acidificadas, Sociedad Mexicana de ciencia y tecnología de superficies y materiales, (2010), 4-10.
- [48] El-Sayed, Corrosion inhibition in Chloride solutions of Iron by 3-Amino-1,2,4-triazole-5-thiol and 1,1-Thiocebornyldiimidazole, Int. J. of Electrochem. Sci., (2012), 4834-4846.
- [49] A.M. Fekry, R.R. Mohamed, Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals, Electrochim, 55 (2010) 1933–1939.
- [50] Getachew S., Demissew S., Woldemariam T., Carbon storage potentiality and native tree density in arid areas of Gujarat, India: to suggest reforestation strategies, Arab. J. Chem. 3, (2012), 105.

[51] Neeraj Kumar Gupta, P.G. Joshi, Vandana Srivastava, M.A Quraishi, Chitosan: A Macromolecule as green corrosion inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry, International, J. of Biol. Macrom., 106, (2018), 704-711

[52] Carlos J. Rojas, Avances en Ciencias e Ingeniería, Revista de divulgación científica-técnica, (2015), 0718-8706

[53] Gloria Ivonne Cubillos González, Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de ZrOxNy sobre acero inoxidable y/o silicio mediante técnicas electroquímicas, (2013), 91-95.